

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

HENRI ROBERT
INGÉNIEUR C. N. A. M.
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

1^{re} Thèse. - Contribution à l'étude de la résonance paramagnétique électronique
du complexe semi-conducteur chloranile-p. phénylènediamine.

2^e Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 29 novembre 1968 devant la commission d'examen

M SAUREL.....

Président

M. BENOIT.....

M^{lle} BERTHET.....

M. THOMAS.....

} *Examineurs*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546617_0023

SÉRIE D. I.

N° d'ordre : 45

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

HENRI ROBERT

INGÉNIEUR C. N. A. M.

ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

1^{re} Thèse. - Contribution à l'étude de la résonance paramagnétique électronique
du complexe semi-conducteur chloranile-p. phénylènediamine.

2^e Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le novembre 1968 devant la commission d'examen

M SAUREL.....

Président

M. BENOIT.....

M^{lle} BERTHET.....

M. THOMAS.....

} *Examineurs*



UNIVERSITE DE CLERMONT

Faculté des Sciences

Doyen : Monsieur SAUREL J.
 1er Assesseur : Monsieur KOLHLMULLER R.
 2ème Assesseur : Monsieur RAOULT G.

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	TP
M. AVAN Louis	Physique Expérimentale	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Mle BERTHET Ginette	Physique	TP
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	TP
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	TP
Mle DONDON Marie-Louise	Chimie-Physique	TP
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	TP
M. SAUREL Jean	Physique	TP
M. VIALARD André	Chimie	TP
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique Générale	T
M. HENNEQUIN Paul-Louis	Mathématiques Appliquées	T
M. L'HERITIER Philippe	Génétique	T
M. VESSIERE Roger	Chimie	T

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BATHIER Marcel	Physique
Mlle DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. THOMAS Jean	Physique
M. BERNARD Maurice	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. DUFAURE Jean-Pierre	Biologie Animale
M. COURDUROUX Jean-Claude	Botanique
M. ARIBAUD François	Mathématiques
M. GRAIN Jean	Zoologie
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques
M. MIGNOT Jean-Piedre	Zoologie
M. N....	Psycho-physiologie
M. N....	Chimie
M. N....	Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques
M. BOILLAT Guy	Mathématiques
M. LE TRANH Phong	Mathématiques

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique de la Faculté des Sciences, sous la direction de Mademoiselle BERTHET, Professeur et avec l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique.

Que Mademoiselle BERTHET, qui m'a constamment conseillé et encouragé au cours de ce travail veuille bien trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude.

Monsieur le Doyen SAUREL m'a accueilli dans les Laboratoires de la Faculté. Il a bien voulu, en outre, malgré ses multiples charges, me faire l'honneur d'accepter la présidence du Jury. Je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

J'exprime également ma profonde reconnaissance à Messieurs les Professeurs THOMAS et BENOIT qui ont bien voulu accepter de participer au jury.

Je remercie tous les chercheurs et techniciens du laboratoire dont l'aide amicale ne m'a jamais fait défaut et en particulier Messieurs ACKERMANN et FAUCHER avec lesquels j'ai travaillé en équipe, Messieurs BATTUT, BARBARIN, BLANC, DUPUIS et IMBAUD.

Je remercie également Madame COLLANGE qui a eu la charge de la frappe et de la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE :

	page
<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I</u>	2
I - condition de résonance	2
II - Largeur de raie	3
III - Appareillage	5
<u>Chapitre II</u>	12
I - Définition du complexe de transfert de charge	12
II - Préparation et structure du complexe chloranile-p-phénylènediamine	13
III - Variation de la résistance en fonction de la température	14
IV - Concentration du complexe C. P. P. D. en centres paramagnétiques	16
<u>Chapitre III</u> :	19
III ₁ <u>Etude du signal R. P. E. à température ambiante</u>	19
I - signal de la poudre	19
II - Signal des monocristaux	21
III ₂ <u>Etude du signal R. M. N. du complexe</u>	24
I - Forme du signal R. M. N. des protons du complexe	24
II - Polarisation dynamique	25

	page
III ₃ Etude du signal R. P. E. en fonction de la température.....	28
Chapitre IV	37
I - Etat triplet	37
II - Modifications du spectre provoquées par l'échange	39
III - Largeurs de raie en présence d'interac- tions d'échange	41
Conclusion	51

INTRODUCTION :

Les complexes de transfert de charges, constitués par l'association de molécules dites donneurs d'électrons et de molécules dites accepteurs d'électrons sont, en général à la fois semi-conducteurs et paramagnétiques.

Il apparaît extrêmement intéressant d'examiner s'il existe une liaison entre le paramagnétisme et les propriétés de conductivité dans ces matériaux. Il est donc nécessaire d'analyser de façon très complète les conditions de la résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) des semi-conducteurs organiques. La résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) des protons et les études en polarisation nucléaire dynamique pourront également, par l'examen des couplages électron-noyau, apporter certaines précisions sur la nature des électrons responsables du paramagnétisme.

Nous n'envisageons, dans ce mémoire, qu'un aspect partiel du problème : l'examen critique des résultats obtenus en R. P. E. dans le cas particulier du complexe chloranile-p-phénylènediamine. La plupart des études ont pu être effectuées sur des monocristaux, circonstance très favorable car les propriétés magnétiques sont fortement anisotropes. L'étude des anisotropies en R. P. E. a été conduite systématiquement ; des mesures de conductivité électrique sur les monocristaux vont maintenant être entreprises et les résultats confrontés.

Ce travail a été en partie effectué sous contrat avec la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

CHAPITRE I :

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE EN MILIEU SOLIDE ORGANIQUE

I - Condition de résonance :

Considérons le cas le plus simple d'une substance paramagnétique où les électrons peuvent être considérés comme libres. En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques sont orientés au hasard et les électrons ont tous même énergie. L'application d'un champ magnétique continu B provoque la formation de deux groupes d'électrons : les uns ont leur moment magnétique orienté parallèlement, les autres leur moment magnétique orienté antiparallèlement au champ appliqué.

L'énergie de chacun de ces deux groupes est différente, la différence d'énergie étant égale à :

$$\Delta E = g \beta B$$

où β est le magneton de Bohr

g est un facteur numérique appelé facteur de décomposition spectroscopique. Il caractérise le mouvement de l'électron qui est la combinaison d'un mouvement orbital et d'un mouvement de spin. Dans le cas d'un spin libre, sans contribution orbitale, g prend la valeur 2,0023. Les radicaux libres ont en général un facteur g voisin de 2.

Une radiation de fréquence ν telle que :

$$h \nu = \Delta E$$

induera des transitions entre les deux niveaux d'énergie ; elle sera absorbée par des électrons passant du groupe dont l'énergie est la

..../...

plus basse au groupe dont l'énergie est la plus élevée.

La relation :

$$h \nu = g \beta B$$

traduit la condition de résonance.

En fait, les électrons non appariés ne sont pas parfaitement libres. Il faut tenir compte du champ cristallin et des divers couplages. Nous étudierons en détail les facteurs agissant sur les largeurs de raies au cours de l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Nous nous bornerons, dans le paragraphe suivant à exposer sommairement les causes principales d'élargissement ou de rétrécissement des raies en milieu solide.

II - Largeur de raie :

1/ Intéactions dipolaires :

Les interactions dipolaires sont les interactions entre spins voisins. Elles dépendent de la grandeur et de l'orientation de leurs moments magnétiques et aussi de la grandeur et de l'orientation du vecteur qui les joint.

Chaque dipôle est ainsi soumis à un champ magnétique total égal à la somme du champ magnétique continu appliqué et d'un champ local dont l'intensité varie d'un site à l'autre en fonction des paramètres indiqués plus haut. Il en résulte une dispersion des fréquences de Larmor et un élargissement des raies.

On constate toutefois que dans certains cas, la largeur de raie est bien inférieure à celle prévue en ne tenant compte que des interactions dipolaires. Le rétrécissement de la raie est alors dû aux interactions d'échange.

2/ Intéactions d'échange :

Ces interactions proviennent de la possibilité

.../...

dont jouissent les électrons dans certains cas de s'échanger entre différentes orbitales atomiques ou moléculaires. Elles dépendent du recouvrement des orbitales des électrons non appariés.

On montre que si l'échange a lieu entre spins identiques, la raie d'absorption devient plus étroite au centre pour s'élargir sur les ailes. Sa forme, primitivement gaussienne, devient voisine d'une courbe de Lorentz.

3/ Interaction spin-réseau :

Lorsque l'électron se trouve dans un état excité, il peut revenir à son état fondamental en cédant une partie de son énergie au réseau. Ce processus, caractérisé par un temps de relaxation T_1 dépend du couplage spin-orbite et varie avec la température. Dans les radicaux libres, le couplage spin-orbite est souvent très faible et le temps de relaxation T_1 devient beaucoup plus long que pour les autres substances paramagnétiques. Il peut même, dans certains cas atteindre plusieurs secondes. Sa contribution à la largeur de raie n'intervient donc pas directement. Par contre, lorsque T_1 est long, la saturation est très vite atteinte et il en résulte un élargissement des raies, même pour des puissances d'irradiation faibles.

4/ Interactions hyperfines :

Elles proviennent de l'interaction des spins électroniques avec les spins nucléaires voisins. Chaque niveau d'énergie est alors décomposé en $2I + 1$ sous niveaux, si I est le spin nucléaire en interaction avec l'électron libre. Le spectre R. P. E. présente une structure hyperfine. Dans le cas d'un échange fort, la structure hyperfine disparaît et nous n'observons qu'une seule raie de forme Lorentzienne.

Nous verrons plus loin qu'il existe, dans le com-

.../...

plexe chloranile-p-phénylènediamine de très fortes interactions d'échange. Aussi n'avons nous jamais observé de structure hyperfine.

5/ Effets dus aux conditions expérimentales :

La forme des raies de résonance peut également être modifiée par de mauvaises conditions d'observation.

Il est bien évident que l'inhomogénéité du champ magnétique continu appliqué provoque un élargissement de la raie, tous les spins n'étant plus rigoureusement dans le même champ.

Nous avons vu, d'autre part, que lorsque le temps de relaxation T_1 est long, nous devons travailler avec une puissance d'irradiation faible pour éviter un élargissement de la raie, ce qui est le cas pour le complexe étudié.

Nous verrons plus loin que l'appareillage que nous avons utilisé nous permet de négliger ces deux effets et nous n'en tiendrons pas compte dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

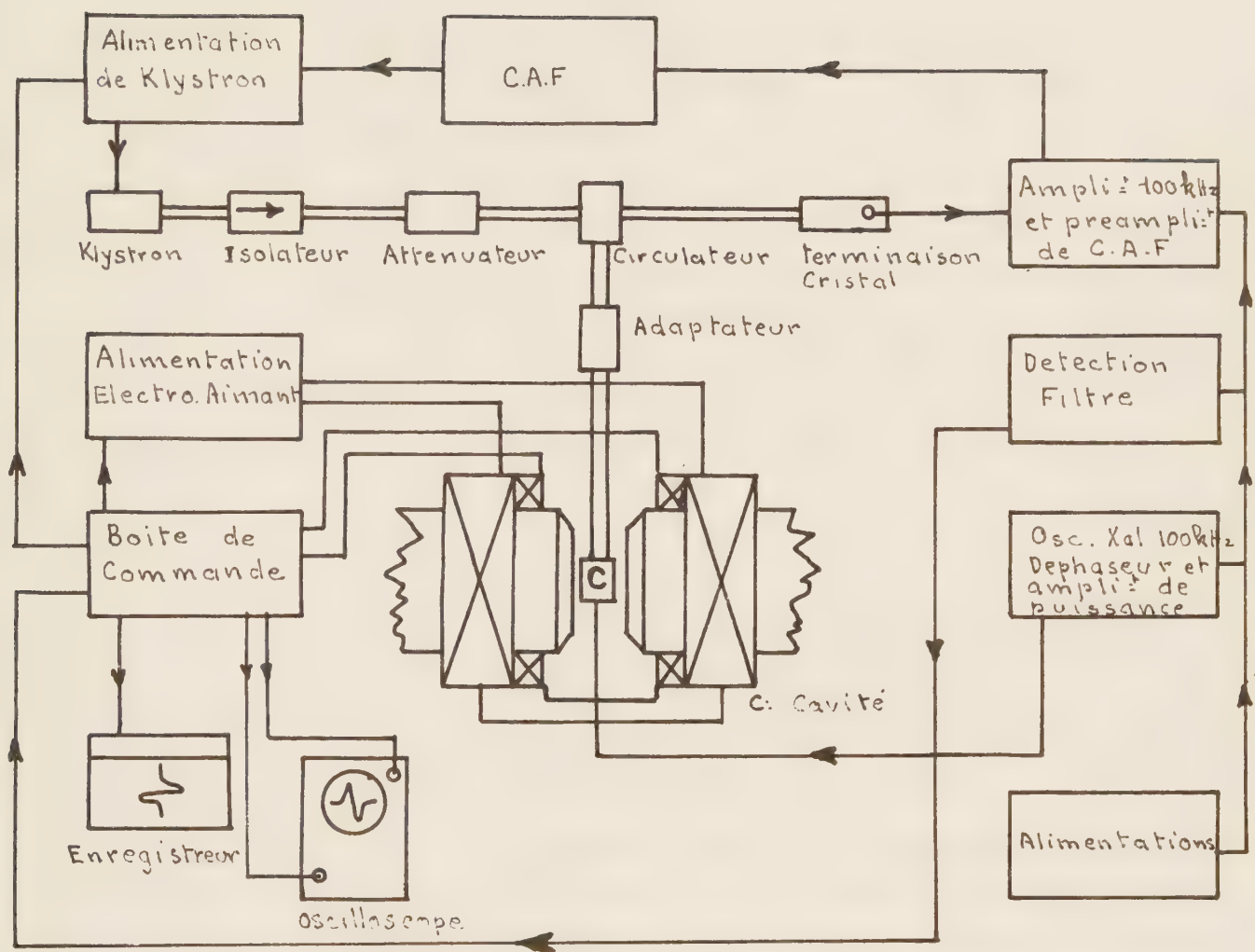
III - Appareillage :

Le spectrographe R. P. E. que nous avons utilisé a été réalisé au Laboratoire par P. Ackermann (1). La figure 1 en représente le schéma fonctionnel.

1/ Les circuits hyperfréquences :

Le générateur hyperfréquence est un klystron reflex Thomson Varian 6975 dont la puissance moyenne est de 40 milliwatts.

Il est alimenté par une alimentation stabilisée Hewlett-Packard type 716 B.



SCHEMA FONCTIONNEL DE L'APPAREILLAGE

FIGURE 1

Un atténuateur Hewlett-Packard étalonné nous permet de travailler avec des puissances inférieures à 40 milliwatts. Pour éviter le phénomène de saturation dont nous avons parlé précédemment, nous avons du travailler avec une puissance hyperfréquence appliquée à l'échantillon inférieure à 1 milliwatt.

La cavité Varian V 4531 est une cavité rectangulaire à bobines de modulation incorporées. Ses caractéristiques principales sont les suivantes :

- accord fixe : fréquence nominale 9,5 gigahertz.
- mode T. E. 102
- dimensions intérieures :
 - a = 2,1 cm
 - b = 1,05 cm
 - c = 3,97 cm
- coefficient de surtension à vide : $Q = 7\ 000$
- couplage ajustable de 3,5 à 2,25
- amplitude de modulation à 100 kilohertz : 35 gauss pic à pic.

La tête d'un dispositif à température variable Varian V 4540 s'adapte sur la cavité. Elle permet, par circulation d'un courant d'azote gazeux, d'obtenir des températures comprises entre $- 180^{\circ}\text{C}$ et $+ 300^{\circ}\text{C}$.

Nous avons réalisé, en outre, au laboratoire un dispositif annexe (figure 2) pour l'étude des monocristaux. Ce dispositif permet de repérer l'angle du champ magnétique avec les axes du monocristal et d'orienter celui-ci. Il a été réalisé en téflon, matériau peu absorbant et présente une symétrie de révolution, pour éviter une variation du coefficient de surtension de la cavité au cours de la rotation.



Dispositif de repérage des angles

Figure 2

D'autre part, pour observer correctement le phénomène d'absorption en R. P. E. le klystron doit fonctionner rigoureusement à la fréquence d'accord de la cavité. La surtension de cette dernière étant élevée, il est nécessaire de stabiliser la fréquence du klystron.

Le montage, entièrement transistorisé a été réalisé par P. Ackermann (1). Le principe de fonctionnement est le suivant :

une très faible tension (10 millivolts) de fréquence 455 kilohertz est appliquée en série avec la tension réflecteur du klystron. Lorsque la cavité présente un léger désaccord par rapport à la fréquence du klystron, nous recevons sur le cristal détecteur du spectrographe une tension à 455 kilohertz dont l'amplitude traduit l'importance de l'écart et la phase le signe de cet écart. Ce signal est ensuite amplifié puis redressé dans un dispositif à détection synchrone, la tension continue ainsi obtenue est envoyée en contre-réaction, en série avec la tension d'alimentation du réflecteur. Le taux de stabilisation, dans les meilleures conditions est voisin de 330. Il varie suivant la nature de l'échantillon qui modifie le coefficient de surtension de la cavité et diminue avec la puissance hyperfréquence.

2/ Le détecteur synchrone :

Ce dispositif permet d'obtenir la courbe dérivée de la fonction représentant la courbe d'absorption.

Nous nous bornerons à donner ici les principales caractéristiques du détecteur synchrone que nous avons utilisé :

- fréquence de modulation : 100 kilohertz
- gain maximum : $1,4 \cdot 10^6$
- bruit ramené à l'entrée : $< 0,25 \mu V$
- excellente stabilité après un chauffage de 2 heures.

3/ L'électroaimant et les dispositifs annexes :

Nous disposons d'un électroaimant Varian dont les pièces polaires ont un diamètre de 15 centimètres. Son alimentation stabilisée Varian V 2200 A est à haute tension et sa stabilité dans le temps est excellente (10^{-5} pendant la durée d'un enregistrement). L'homogénéité spatiale du champ magnétique est également très bonne. Dans un plan perpendiculaire au champ magnétique, on observe un écart de 100 milligauss par rapport à la valeur maximum au centre, sur un cercle de diamètre 3,4 centimètres. Cette inhomogénéité est négligeable du fait des très faibles dimensions de nos échantillons (quelques millimètres de longueur et quelques dixièmes de millimètres de dimensions transversales).

L'observation de la résonance se fait à fréquence fixe par balayage du champ continu. Le balayage est assuré par la superposition à la tension de référence de l'alimentation de l'électroaimant, d'une tension en dents de scie délivrée aux bornes d'un potentiomètre très linéaire alimenté par une pile au mercure et entraîné par un moteur. Cette tension d'amplitude réglable, permet des balayages en champ de quelques gauss à une centaine de gauss à des vitesses variables (de une à cinq minutes en général). L'étalonnage du champ magnétique se fait par l'enregistrement de spectres de radicaux libres dont les constantes de couplage sont bien connues.

4/ sensibilité et pouvoir de résolution :

Il est très difficile de mesurer avec précision la sensibilité d'un spectrographe. Les valeurs données ne sont souvent qu'un ordre de grandeur.

La sensibilité s'exprime en nombre de centres paramagnétiques pour une largeur de raie de 1 gauss et un rapport

signal/bruit égal à l'unité. Le balayage 100 kilohertz étant suffisamment faible pour ne pas déformer la raie. La limite théorique est de l'ordre de 10^{-10} centres.

Pour évaluer la sensibilité de l'appareillage, nous avons utilisé le complexe chloranile-p-phénylènediamine. Des mesures préalables nous ont permis de déterminer qu'à température ordinaire, il y a 2 centres paramagnétiques pour quatre vingts motifs. Nous avons évalué le poids moyen d'un monocristal à environ $4,1 \cdot 10^{-5}$ grammes. Du fait de la longueur du monocristal, il est possible de ne prendre qu'un dixième de monocristal soit $4,1 \cdot 10^{-6}$ grammes de complexe.

La masse molaire d'un motif du complexe est $M = 406$ grammes. Le nombre de centres paramagnétiques contenus dans l'échantillon sera donc de :

$$N = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{406} \times \frac{4,1 \cdot 10^{-6}}{80} \times 2 \approx 1,5 \cdot 10^{14}$$

Avec une amplitude de balayage 100 kilohertz suffisamment faible, pour ne pas déformer la raie, le signal est trop intense pour pouvoir évaluer le rapport signal/bruit.

En diminuant par 100 cette amplitude, nous nous plaçons dans le cas où nous aurions 100 fois moins de centres, soit :

$$N' = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ centres}$$

Le rapport signal/bruit mesuré sur plusieurs échantillons est voisin de 7. La largeur de raie est voisine de 0,5 gauss. On peut alors évaluer grossièrement la sensibilité du spectrographe, pour une raie de un gauss et un rapport signal/bruit de un à $5 \cdot 10^{11}$ centres. Cette sensibilité est comparable à celle des meilleurs appareils commerciaux.

.../...

Nous avons vu, d'autre part, que l'appareillage pouvait éventuellement provoquer un élargissement de la raie de résonance. En fait, le spectrographe que nous avons utilisé a été conçu pour l'observation de spectres de radicaux libres en solution dont les raies d'absorption sont très étroites. Nous avons pu observer ainsi des raies de largeur entre points d'inflexion égale à 25 milligauss pour le spectre de l'ion 2-5-diéthoxysemiquinone (1). La raie du monocristal du complexe chloranile-p-phénylènediamine a une largeur minimum voisine de 200 milligauss. Nous voyons donc que notre appareillage a un pouvoir de résolution largement suffisant pour l'étude du complexe. Cela nous permet de ne pas tenir compte, dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux, de l'influence des conditions d'observation de la raie de résonance.

BIBLIOGRAPHIE :

(1) - P. ACKERMANN - Thèse - Clermont-Ferrand - 1968

Ouvrages généraux :

- A. ABRAGAM : Les principes du magnétisme nucléaire -
Presses universitaires de France - 1961
- D. J. E. INGRAM : Free radicals as studied by electron spin
resonance.
Butterworth scientific publications 1958

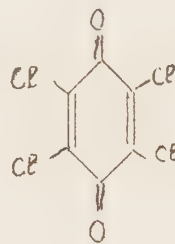
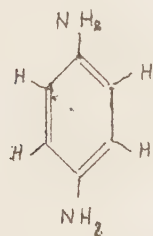
CHAPITRE II

LE COMPLEXE CHLORANILE-P.PHENYLENEDIAMINE

GENERALITES

I - Définition du complexe de transfert de charge :

Les complexes organiques de transfert de charge résultent de l'interaction de deux molécules organiques l'une "donneur d'électrons" (par exemple : p.phénylènediamine $C_6H_4(NH_2)_2$, l'autre "accepteur d'électrons" (par exemple : chloranile ou tétrachloroquinone $C_6Cl_4O_2$). Le phénomène de transfert de charge a été étudié théoriquement par Mulliken (1) en 1952.



Lorsque l'interaction donneur-accepteur est très forte, il y a transfert d'électrons et chacune des deux molécules composantes possède alors un électron non apparié qui est à l'origine des propriétés paramagnétiques du complexe.

Ces complexes sont en outre très souvent semiconducteurs. La résistivité peut atteindre $1 \Omega \text{ cm}$ pour certains sels du tétracyanoquinodiméthane (T. C. N. Q.).

II - Préparation et structure du complexe chloranile-p.phénylènediamine (C. P. P. D.) :

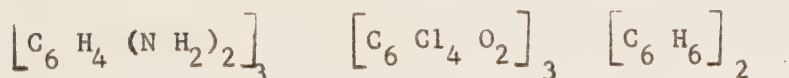
Le complexe C. P. P. D. est préparé par mélange à température ambiante de solutions benzéniques saturées de chloranile et de p.phénylènediamine. Nous obtenons ainsi un précipité noir qui est ensuite lavé au benzène puis séché. Nous avons également utilisé le chloroforme et le tétrachlorure de carbone comme solvants.

En mélangeant très lentement les deux solutions, les cristaux sont suffisamment gros pour que l'étude d'un monocristal en résonance paramagnétique électronique soit possible. Le benzène nous a donné de meilleurs résultats dans ce domaine ; c'est pourquoi, nous n'avons travaillé que sur des monocristaux préparés dans ce solvant. Leurs dimensions sont de l'ordre de quelques millimètres de longueur et quelques dixièmes de millimètre de dimensions transversales.

La composition chimique du complexe est la suivante :

	Valeurs expérimentales	valeurs théoriques
Carbone	46,69 %	47,3 %
Hydrogène	3,16 %	2,95 %
Azote	7,13 %	6,9 %
Chlore	35,42 %	35 %

ce qui correspond assez bien à la formule brute :



L'analyse cristallographique aux rayons X effectuée au Laboratoire de Bellevue de Monsieur RERAT, que nous sommes heureux de remercier ici, conduit aux résultats suivants :

le complexe C. P. P. D. cristallise suivant le groupe de symétrie $P 2_1/n$. La maille, monoclinique, a pour paramètres :

.../...

$$a = 15,4 \text{ \AA}$$

$$b = 25,9 \text{ \AA}$$

$$c = 6,8 \text{ \AA}$$

$$\beta = 107^\circ$$

Ces analyses sont malheureusement insuffisantes pour nous permettre de déterminer la position des motifs dans la maille. Nous devons toutefois signaler que dans beaucoup de complexes de transfert de charge, les cristaux sont formés d'un empilement alternatif d'une molécule de donneur et d'une molécule d'accepteur (2) - (3) - (4) - (5).

En admettant qu'il en est de même pour le complexe C. P. P. D. et compte tenu de la faible dimension de la maille suivant l'axe c, on peut supposer que les molécules de chloranile et de p.phénylènediamine sont empilées suivant l'axe c, les plans des cycles étant sensiblement perpendiculaires à cet axe (Nous verrons plus loin que l'axe c est un axe de symétrie pour les propriétés de R. P. E. du complexe).

III - Variation de la résistance en fonction de la température (6) :

Nous n'avons pas encore pu effectuer des mesures de résistivité sur des monocristaux en raison de leurs faibles dimensions. On relève dans la littérature (7) (8) des valeurs mesurées sur les poudres de 10^7 à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Nous avons essayé de faire des mesures de résistivité sur les poudres, en fonction de la température. Les résultats obtenus étaient très aléatoires et non reproductibles. En alignant de nombreux cristaux suivant leur grand axe, nous avons toutefois pu mesurer la variation de résistance R en fonction de la température. Les valeurs observées de R (exprimées en $M\Omega$) sont reproduites dans le tableau ci-après :

.../...

T °K	1 000/T	R (M Ω)
333	3	25,7
332	3,01	28,2
329,5	3,03	32,4
327	3,06	28,5
325	3,08	46,4
322,5	3,10	53,5
320	3,12	66
318	3,14	77,5
315,5	3,17	95,5
313	3,19	113
310,5	3,22	139
308	3,25	165
305,5	3,27	206
303	3,30	252
300,5	3,33	315
298	3,35	395
296	3,38	500
293	3,41	654
291	3,44	821
288,5	3,47	1 120
286	3,50	1 430
283	3,53	1 840
281	3,56	2 290
278	3,60	2 940

T °K	1 000/T	R (M Ω)
275,5	3,63	3 960
273	3,66	5 280
270,5	3,70	7 050
268,5	3,72	9 800
265,5	3,77	15 850

La figure 1 représente en coordonnées semilogarithmiques la variation de R en fonction de 1000/T.

Nous voyons que, pour $T > 266^\circ\text{K}$, R varie suivant la loi :

$$R = R_0 \exp. (E/kT).$$

avec

$$E = 0,69 \text{ eV}$$

k = constante de Boltzmann

Pour $T < 266^\circ\text{K}$ la résistance croît très rapidement et les mesures deviennent imprécises.

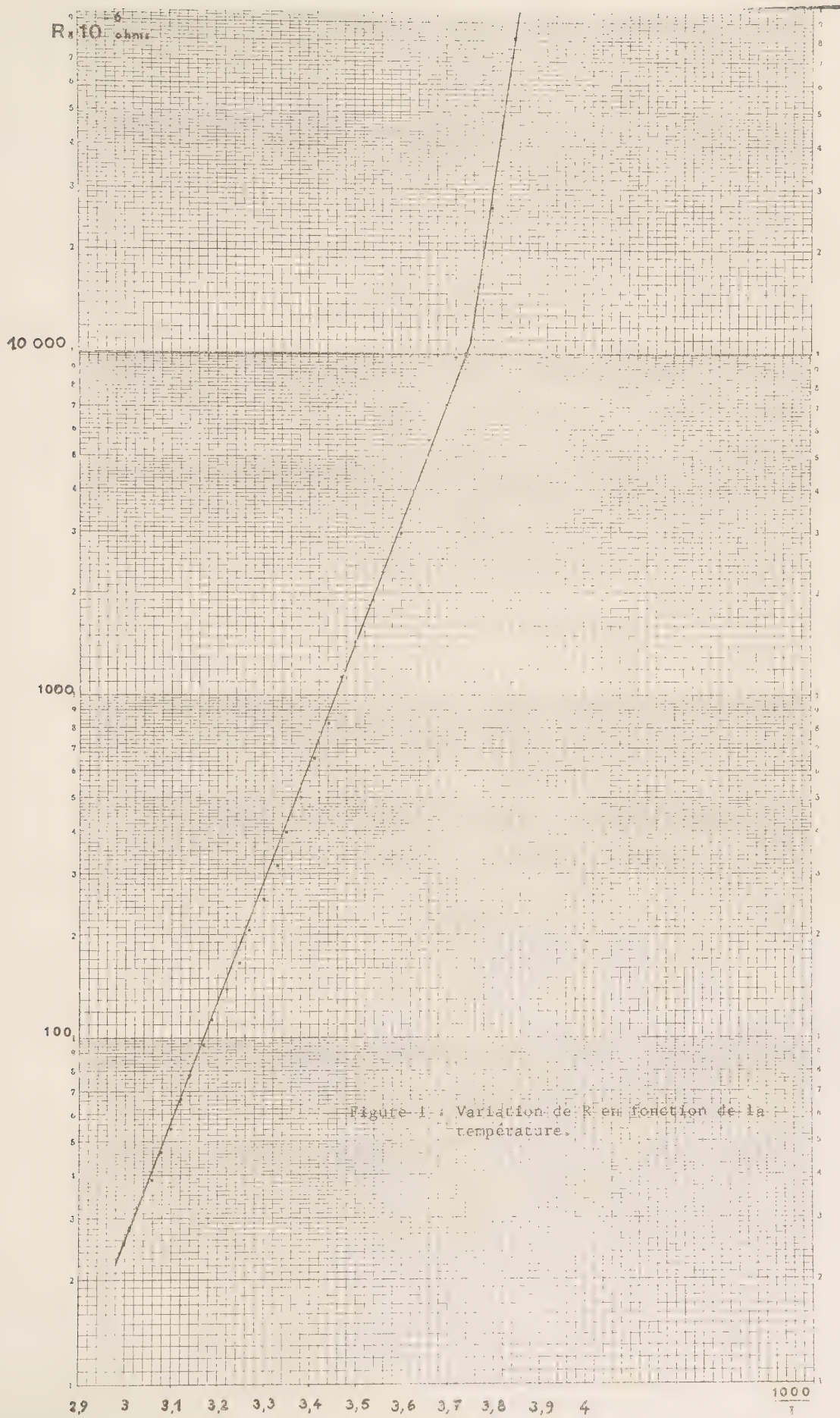
IV - Concentration du complexe C. P. P. D. en centres paramagnétiques(9)

Nous avons signalé, au paragraphe 1 de ce chapitre que les complexes de transfert de charge étaient paramagnétiques.

Nous allons évaluer la concentration relative en motifs paramagnétiques. Nous entendons par "motif", l'ensemble de formule :



Nous avons opéré sur des poudres par comparaison des surfaces des courbes d'absorption R. P. E. (proportionnelles au nombre
.../...



de centres paramagnétiques) du complexe d'une part et du diphénylpicrylhydrazyl (D. P. P. H.) d'autre part.

Le poids de l'échantillon étalon de D. P. P. H. était de 0,2 mg représentant un nombre de centres égal à :

$$\frac{6,023 \cdot 10^{23} \times 0,2 \cdot 10^{-3}}{394} = 3,06 \cdot 10^{17} \text{ centres}$$

Pour un même poids de complexe, le rapport entre les surfaces des courbes d'absorption du D. P. P. H. et du complexe est de 44. Il y a donc, dans 0,2 mg du complexe :

$$\frac{3,06 \cdot 10^{17}}{44} = 6,8 \cdot 10^{15} \text{ centres}$$

Dans une molécule gramme du complexe ($M = 406$) le nombre de centres est :

$$\frac{6,8 \cdot 10^{15} \times 406}{0,2 \cdot 10^{-3}}$$

Comme il y a deux électrons non appariés par "motif" la proportion relative de "motifs" paramagnétiques sera de :

$$\frac{6,8 \cdot 10^{15} \times 406}{0,2 \cdot 10^{-3} \times 6,023 \cdot 10^{23} \times 2} \approx \frac{1}{80}$$

Précisons que ces mesures ont été faites à température ambiante : nous verrons plus loin que la concentration en centres varie dans de larges proportions avec la température.

BIBLIOGRAPHIE :

- (1) - R. S. Mulliken - J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, p 811
- (2) - J. C. A. Boeyens et F. H. Herbststein
J. Phys. Chem. 69, 1965 p 2160
- (3) - P. Arthur Acta Cryst. 17, 1964 p 1176
- (4) - G. J. Fritchie et P. Arthur Acta Cryst. 21, 1966 p 139
- (5) - H. Frohlich et G. Sewell Proc. Phys. Soc (London) 74, 1959,
p 643
- (6) - P. Ackermann, G. Berthet et H. Robert
Proceedings of the XIVth Colloque Ampère - 1966 p 365
North Holland Publishing Company - Amsterdam
- (7) - M. M. Labes - R. A. Schr et M. Bose
Proc. Intern. Conf. Semicond. Prague 1960 p 850
- (8) - V. A. Benderskiĭ, I. B. Shevchenko et L. A. Blyumenfeld
Opt. Spectra U. S. S. R. 16 1964 p 254
- (9) - P. Ackermann, J. P. Faucher et H. Robert
C. R. Acad. Sc. Paris 263, 1966 p 272

ETUDES EXPERIMENTALES DU COMPLEXE EN RESONANCE MAGNETIQUE

III₁ = Etude du signal R. P. E. à température ambiante :

I - Signal de la poudre :

Le signal R. P. E. du complexe chloranile-p.phénylènediamine en poudre a été observé par de nombreux auteurs. La figure 1 montre la forme du signal obtenu par dérivation de la fonction représentant la courbe d'absorption.

Deux hypothèses ont été émises quant à l'origine de la forme du signal qui pourrait être due : soit à la présence de deux ions radicaliques agissant indépendamment l'un de l'autre (1) (2), soit à une anisotropie du facteur de décomposition spectroscopique g (3).

Bleaney (4) et Sands (5) ont fait des calculs approchés de la forme de raie de substances polycristallines ayant un facteur g anisotrope. La base de leurs calculs est la suivante : pour une orientation au hasard, la fraction des cristaux dont les axes sont compris entre les angles θ et $\theta + d\theta$ est $\frac{1}{2} \sin \theta d\theta$. θ étant l'angle de l'axe cristallin avec le champ continu.

J. W. Searl (6) a effectué les calculs exacts de forme de raie en faisant les hypothèses suivantes :

1°/ la courbe d'absorption d'un monocristal a une forme de Lorentz,

$$I = \frac{4 \pi A K}{1 + \pi^2 K^2 (x - c)^2}$$

.../...

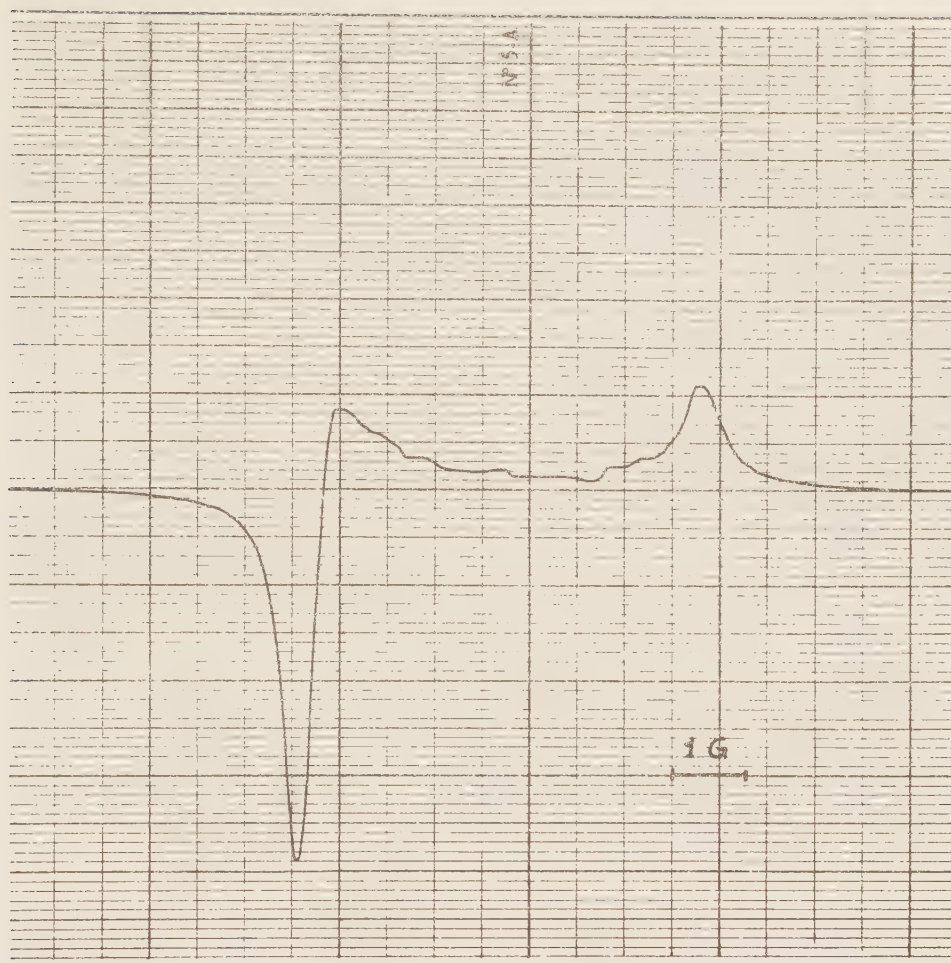


Figure 1 - Complexe C. P. P. D.
Spectre de la poudre.

où A est proportionnel au nombre total de spins.

$$K = \frac{2}{\pi \Delta x} \quad \text{avec} \quad \Delta x = \text{largeur de raie}$$

$$x = \frac{\beta B}{h \nu}$$

$$c = 1/g$$

2°/ La largeur de raie d'un monocristal ne dépend pas de l'angle θ

3°/ c varie avec θ suivant l'équation :

$$c = (c_{//} - c_{\perp}) \cos^2 \theta + c_{\perp}$$

Cette dernière hypothèse est une approximation de l'équation classique donnant la valeur de g dans le cas d'un facteur g anisotrope ayant une symétrie axiale :

$$g^2 = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

On néglige les termes du second ordre dans l'expression de c.

L'équation donnant la forme de la raie s'écrit :

$$\frac{dI}{dx} = - \frac{A}{2ps} \left[\frac{1}{s} \left\{ a \alpha \left[\frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \left(\frac{p^2 - s}{2bp} \right) \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{b\beta}{2} \log \left(\frac{p^2 + 2ap + s}{p^2 - 2ap + s} \right) \right\} + \frac{2pd(2y \mp p^2)}{(p^4 \mp 2p^2y + s^2)} \right]$$

$$\text{où } y = x - c_{\perp} \qquad d = \frac{1}{\pi K}$$

$$s = (y^2 + d^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$p = \left| c_{\perp} - c_{//} \right|^{\frac{1}{2}}$$

$$a = \left(\frac{1}{2} s \mp \frac{1}{2} y \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$b = \left(\frac{1}{2} s \mp \frac{1}{2} y \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha = \pm 2y - s$$

$$\beta = \pm 2y + s$$

.../...

Les signes supérieurs doivent être pris pour $c_{//} > c_{\perp}$
 les signes inférieurs pour $c_{//} < c_{\perp}$.

Les calculs conduisant à cette équation sont détaillés dans l'annexe jointe.

La forme de la courbe obtenue est en très bon accord avec la courbe expérimentale.

On peut apporter, en outre, un deuxième argument en faveur de la seconde hypothèse. En effet, lorsque l'échantillon est composé de cristaux relativement gros, apparaissent, entre les deux pics du signal dérivé, des raies étroites d'intensité et de position aléatoires (figure 2) que M. Bose et M. Labes (7) avaient attribuées à l'interaction de l'électron non apparié avec les protons des groupes $-NH_2$. La forme du signal varie suivant l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique.

Pour lever toute ambiguïté au sujet de l'origine de la forme du signal, nous avons essayé de préparer des monocristaux suffisamment gros pour pouvoir être étudiés en R. P. E.

II - Signal de monocristaux (8) :

Nous avons vu que la préparation des monocristaux se fait par addition très lente d'une solution saturée de chloranile dans le benzène à une solution saturée de p.phénylènediamine dans le même solvant à température ambiante.

Le spectre obtenu est représenté figure 3. Il a une forme lorentzienne et sa largeur entre points d'inflexion est voisine de 200 milligauss à température ambiante.

Le signal présente une forte anisotropie du facteur g, ce qui confirme la seconde hypothèse.

Pour la mesure de g, nous avons utilisé un radical référé-
 .../...

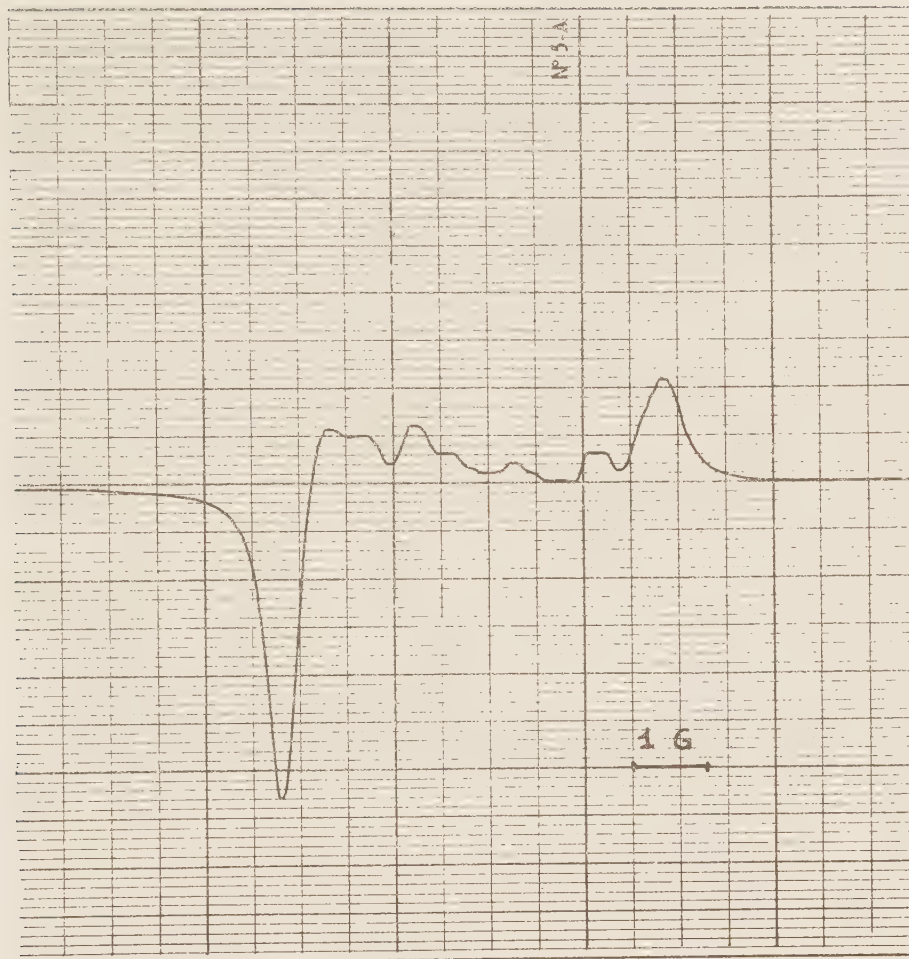


Figure 2 - Complexe C. P. P. D.
Spectre de la poudre polycristalline

rence de $g = g_r = 2,0058$ (radical nitroxyde). De la condition de résonance, nous tirons :

$$\Delta g = \frac{\Delta B}{B} g_r$$

$$\text{et } g = g_r - \Delta g \quad (g \text{ est toujours inférieur à } g_r)$$

Nous avons travaillé à une fréquence de 9 118,6 mégahertz, ce qui correspond à une valeur du champ :

$$B = 3\,080 \text{ gauss.}$$

D'autre part, le balayage en champ est étalonné à partir du radical classique à cinq raies de l'ion p.benzosemiquinone en solution alcoolique dont nous connaissons l'écart en champ entre les deux raies extrêmes, écart égal à 9,472 gauss. Nous pouvons ainsi déterminer ΔB .

Les mesures effectuées sont reproduites dans le tableau ci-après. θ est l'angle que fait l'axe c du cristal avec le champ continu. Pour $\theta = 0$ nous observerons $g_{//}$, c'est à dire la valeur de g pour une orientation du cristal telle que les plans des cycles benzéniques soient perpendiculaires au champ continu (si l'on admet l'hypothèse faite précédemment sur la structure cristalline du complexe). Pour $\theta = 90^\circ$ nous mesurons $g_{\perp}$

.../...

θ	ΔB Gauss	Δg $\times 10^3$	$g = g_r - \Delta g$
8	5,662	3,66	2,0021
18	5,276	3,44	2,0023
28	4,671	3,04	2,0027
38	3,879	2,59	2,0032
48	3,027	1,97	2,0038
58	2,076	1,37	2,0044
68	1,524	0,99	2,0048
78	1,124	0,73	2,0050
88	0,908	0,59	2,0052
98	0,951	0,62	2,0052
108	1,340	0,87	2,0049
118	1,903	1,24	2,0045
128	2,768	1,80	2,0040
138	3,373	2,20	2,0036
148	4,368	2,84	2,0029
158	5,017	3,27	2,0025
168	5,449	3,55	2,0022
178	5,622	3,66	2,0021

Dans le cas où g possède une symétrie axiale, ce qui est avec une bonne approximation le cas de nos monocristaux, l'axe c étant axe de symétrie, les valeurs de g sont données par :

$$g^2 = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

.../...

La courbe de la figure 4 représente la variation théorique du facteur g en fonction de θ . Les croix (x) représentent les points expérimentaux. Les valeurs théoriques ont été calculées en prenant :

$$g_{//} = 2,0021 \qquad g_{\perp} = 2,0052$$

La précision des mesures a pu être évaluée à 0,0001.

Ainsi, grâce à l'obtention de monocristaux, nous avons pu mettre en évidence une forte anisotropie, à symétrie axiale du facteur g du complexe chloranile-p.phénylènediamine.

III₂ - Etude du signal R. M. N. des protons du complexe :

Nous exposerons dans ce chapitre quelques résultats obtenus en résonance magnétique nucléaire susceptibles de nous être utiles pour l'interprétation de nos mesures en R. P. E.

Les expériences ont été effectuées à des fréquences voisines de 14,4 mégahertz. Etant données les faibles dimensions de nos monocristaux, nous avons du travailler sur des échantillons de poudre comprimée (9).

I - Forme du signal R. M. N. des protons du complexe :

La figure 5 montre l'enregistrement du signal dérivé de la courbe d'absorption. Ce signal résulte de la superposition de trois raies :

- une raie étroite due au solvant de cristallisation (dans notre cas le benzène). Cette raie disparaît lorsqu'on utilise le tétrachlorure de carbone comme solvant de préparation.
- une raie de largeur voisine de 4 gauss.
- une raie de largeur voisine de 11 gauss.

Ces deux dernières raies, spécifiques du complexe pourraient être dues :

.../...

Variation de g en fonction de l'orientation du monocristal dans le champ

continu

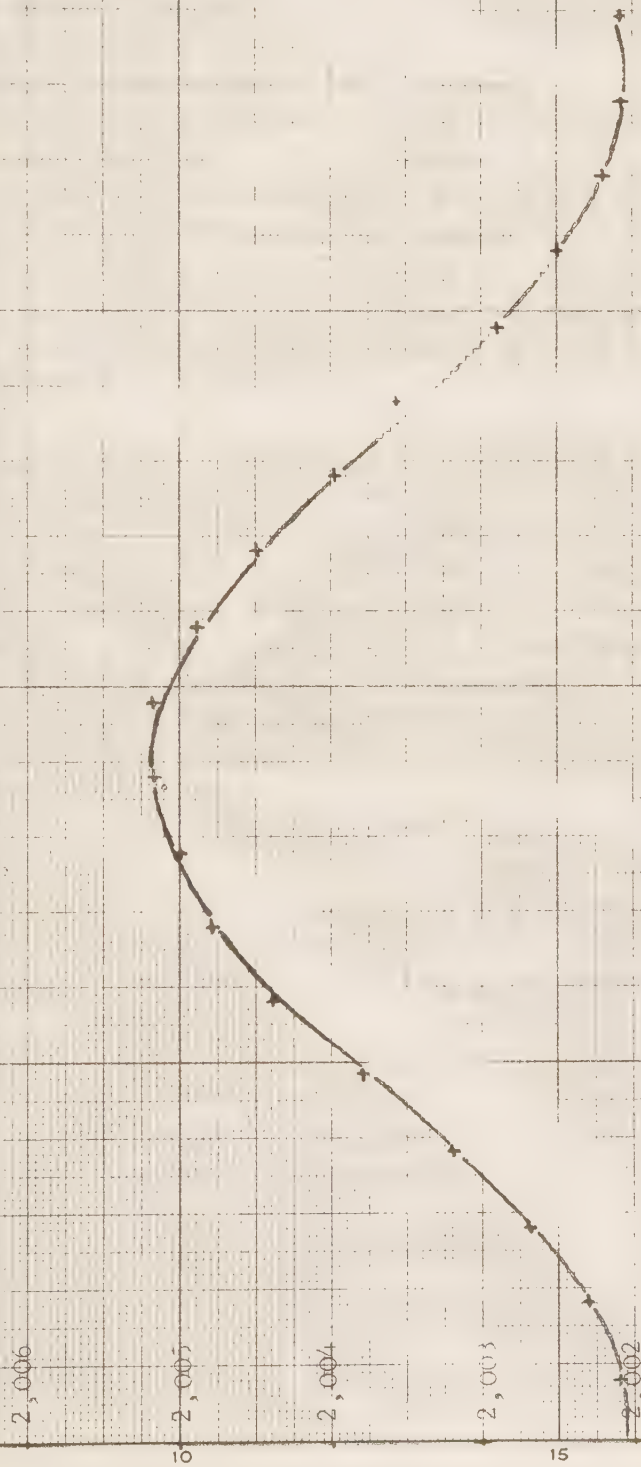
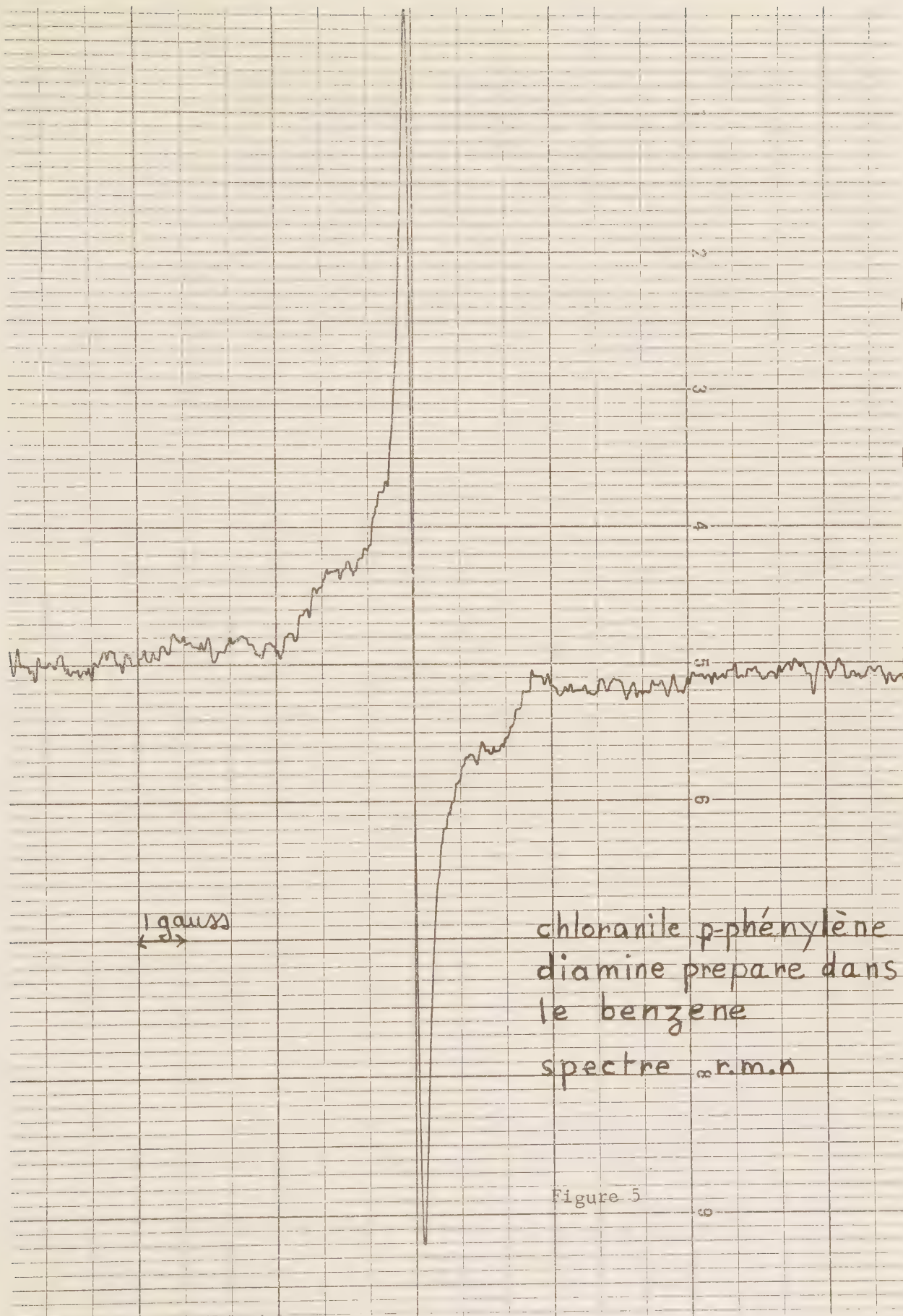


Figure 4



- soit à deux espèces de protons nettement différenciées.
- soit à la présence dans le complexe, d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. Le même phénomène s'observe en effet dans certains polymères, en particulier dans le polyéthylène.

Cette dernière hypothèse est toutefois à rejeter car le spectre reste identique à lui-même lorsque la température varie.

II - Polarisation dynamique :

Nous avons d'autre part, réalisé des expériences de polarisation dynamique sur les protons du benzène de cristallisation. Ce phénomène provient essentiellement du couplage entre les moments magnétiques électroniques et les spins nucléaires. Il s'observe lorsqu'on sature la résonance électronique.

Dans le cas où il y a mouvement relatif rapide électron-noyau, on observera l'effet Overhauser (10). Cet effet se traduit expérimentalement par un accroissement du signal nucléaire des protons (avec retournement ou sans retournement du signal) à la fréquence ν_N correspondant à la fréquence d'observation du signal nucléaire sans polarisation dans le champ d'observation du signal R. P. E.

L'effet solide (11) se manifeste lorsque les spins électroniques sont fixes dans l'espace. Si ν_e est la fréquence électronique et ν_N la fréquence nucléaire, nous observerons un signal nucléaire pour des fréquences d'irradiation :

$$\nu = \nu_e \pm \nu_N$$

Pratiquement, il est plus facile de travailler à fréquence électronique fixe et à fréquence nucléaire variable.

L'effet solide s'observera à la fréquence ν_N si la fréquence d'irradiation est :

$$\nu = \nu_e \pm \nu_N$$

.../...

Si ν reste constant et égal à ν_e , l'effet solide sera observé aux fréquences nucléaires :

$$\nu_N \pm \Delta \nu_N \text{ telles que}$$

$$\frac{\nu_N}{\nu_e \pm \nu_N} = \frac{\nu_N \pm \Delta \nu_N}{\nu_e}$$

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- fréquence d'irradiation : 9 460 MHz
- puissance hyperfréquence : 600 mW
- fréquence nucléaire $\nu_N = 14,39$ MHz

Le tableau ci-après donne les valeurs (en unités arbitraires) de l'intensité I du signal nucléaire pour différentes fréquences d'observation ν_N .

La figure 6 représente la variation de l'intensité du signal des protons du benzène en fonction de la fréquence nucléaire. Nous observons à la fois un effet solide et un effet Overhauser direct ce qui semblerait indiquer qu'il y a deux espèces de centres paramagnétiques dans le complexe chloranile-p-phénylènediamine.

- les uns fixes responsables de l'effet solide
- les autres mobiles responsables de l'effet Overhauser.

Cette hypothèse se trouvera confirmée par la suite.

.../...

ν_N (MHz)	14,320	14,330	14,340	14,350
I	- 10	- 23	- 40	- 46
ν_N (MHz)	14,355	14,360	14,365	14,370
I	- 42	- 45	- 37	- 22
ν_N (MHz)	14,380	14,383	14,385	14,387
I	131	161	183	182
ν_N (MHz)	14,390	14,392	14,395	14,400
I	184	170	160	105
ν_N (MHz)	14,405	14,410	14,415	14,420
I	92	80	78	80
ν_N (MHz)	14,425	14,430	14,440	14,450
I	77	71	59	57
ν_N (MHz)	14,470	14,500		
I	42	27		

I (unités arbitraires)

Intensité du signal des protons du benzène en fonction
de la fréquence nucléaire.

200

100

0

14300

14350

14400

14450

14500

ν_N (kHz)



Figure 6

En raison de la grande largeur et de la dissymétrie de la raie de résonance R. P.E de la poudre, les résultats sont délicats à interpréter. La raie d'absorption électronique est en effet de largeur supérieure (environ 18 MHz) à la fréquence nucléaire (14,39 MHz) On observe donc, en faisant varier la fréquence nucléaire, une superposition de l'effet solide et de l'effet Overhauser. Pour interpréter valablement le phénomène nous envisageons d'étudier la polarisation dynamique sur un monocristal (largeur de raie électronique voisine de 0,6 MHz) en utilisant une fréquence d'irradiation de 35 000 MHz.

III₃ - Etude du signal R. P. E. en fonction de la température - mise en évidence de l'existence de deux espèces de centres (12) :

Nous avons signalé que 1,25 % des motifs du complexe étaient paramagnétiques à température ambiante. Cette concentration varie en fonction de la température (8). Pour déterminer le nombre de centres paramagnétiques en valeur relative, à différentes températures, nous avons opéré de la façon suivante.

Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux. Le signal enregistré est la courbe de la dérivée de la fonction représentant la courbe d'absorption. Pour une largeur de raie constante, l'amplitude maximum du signal dérivé est proportionnelle au nombre de centres.

En effet, la forme d'une raie de Lorentz est donnée par l'équation :

$$y = \frac{a}{b + x^2}$$

en prenant pour origine l'abscisse du maximum. La concentration c en centres paramagnétiques est proportionnelle à :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a}{b + x^2} dx$$

.../...

$$c = K' \pi \frac{a}{\sqrt{b}} = K' \frac{a}{\sqrt{b}}$$

L'amplitude de la dérivée de la courbe d'absorption est maximum pour :

$$x = \pm \sqrt{\frac{b}{3}}$$

et est égale à :

$$I = y'_M = \frac{3 a}{8 b} \frac{\sqrt{3}}{3/2} = K'' \frac{a}{b^{3/2}} = K''' \frac{c}{b}$$

Si la largeur de raie est constante, b est constant et le rapport entre c et y'_M est constant.

Dans le cas du complexe chloranile-p.phénylènediamine la largeur de raie dépend de la température et nous avons du faire une correction.

Pour un nombre de centres paramagnétiques constant, nous allons déterminer le rapport d'amplitude entre :

- une raie de largeur l_0
- une raie de largeur kl_0

L'amplitude maximum de la dérivée est alors proportionnelle à $\frac{1}{b}$.

$$\text{Or } l_0 = 2 \sqrt{\frac{b}{3}} \quad b = \frac{3 l_0^2}{4}$$

$$\text{d'où } I_{l_0} \propto \frac{1}{b} \propto \frac{1}{l_0^2}$$

Pour une raie de largeur kl_0 :

$$I_{kl_0} \propto \frac{1}{l_0^2} \frac{1}{k^2} \propto y'_{Ml} \cdot \frac{1}{k^2}$$

Aux températures élevées, la largeur de raie du monocristal du complexe est la plus faible. Nous la prendrons égale à 1_0 . Les amplitudes des raies dérivées aux différentes températures devront être multipliées par k^2 pour être comparables entre elles. Nous sommes ainsi ramenés au cas où les amplitudes sont directement proportionnelles au nombre de centres.

A titre de vérification, nous avons fait des mesures en intégrant 2 fois le signal dérivé. Les résultats obtenus sont comparables.

Nous avons du travailler dans un domaine de température relativement restreint, de -50°C à $+70^\circ\text{C}$. A basse température l'amplitude du signal est très faible et nous sommes limités par la sensibilité de notre appareillage. A haute température, le complexe chloranile-p.phénylènediamine se détruit (vers 85°C environ). C'est pourquoi nous nous sommes limités à 70°C pour être certains d'obtenir des résultats réversibles et reproductibles.

Les résultats de nos mesures sont reproduits dans le tableau suivant (I et le produit I T sont exprimés en unités arbitraires).

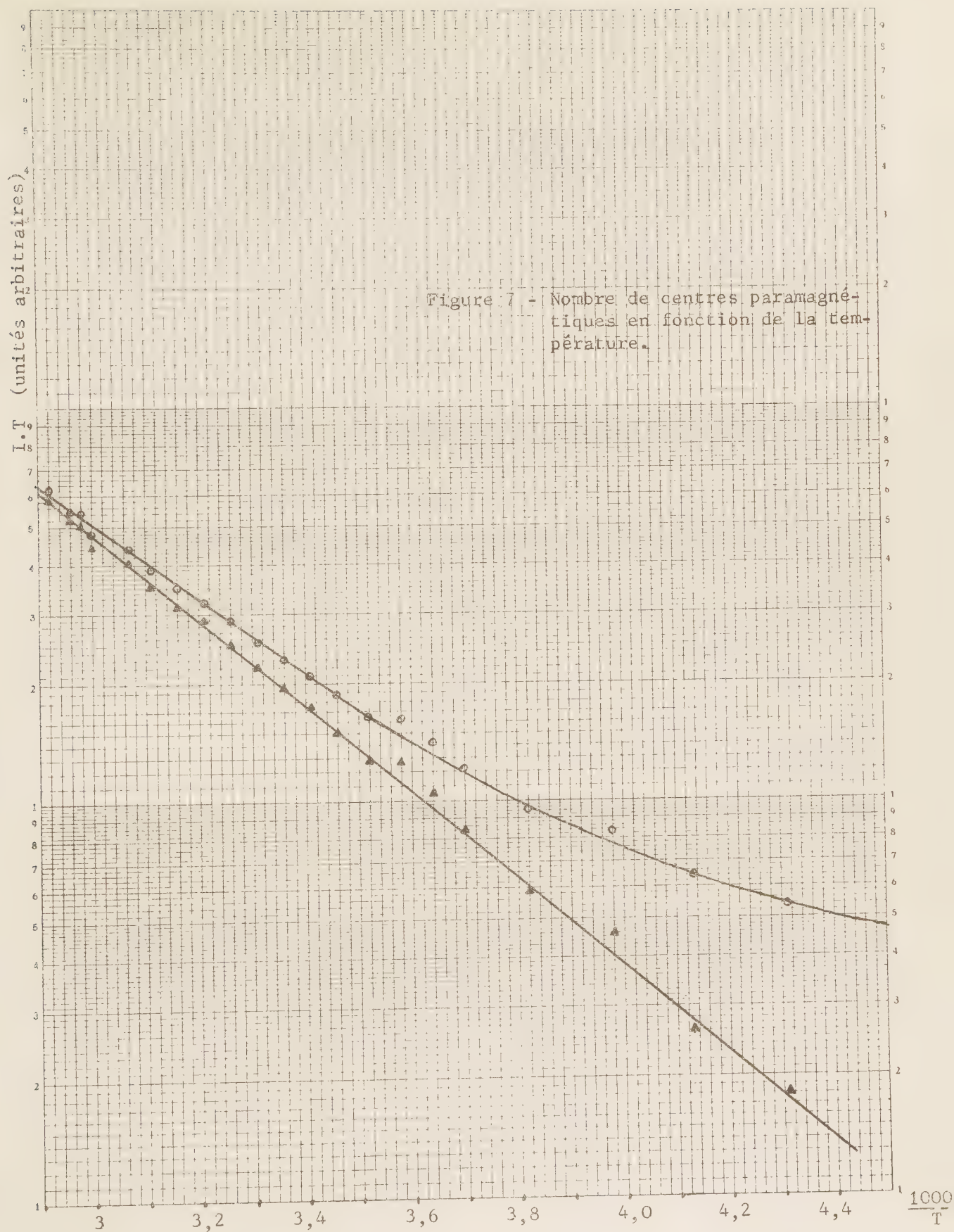
La figure 7 représente, en coordonnées semilogarithmiques la variation du produit I T en fonction de $\frac{1000}{T}$.

L'équation de cette courbe peut s'écrire :

$$I = \frac{1}{T} (I_1 e^{-\frac{E}{kT}} + I_2)$$

I_1 et I_2 étant des constantes
k la constante de Boltzman.

T°K	$\frac{1\ 000}{T}$	I corrigée	I T
232	4,31	23	54
242	4,13	26	62
251	3,98	32	82
260,5	3,82	36	95
270	3,70	45	122
274,5	3,64	52	142
279,5	3,58	58	163
284	3,52	58	164
289	3,46	65	187
293	3,41	72	210
297,5	3,36	77	231
302	3,31	85	256
307	3,26	94	287
311,5	3,21	105	327
316	3,16	110	349
321	3,11	122	391
325,5	3,07	134	438
335	2,98	162	543
333	3,00	144	480
338	2,96	162	549
342	2,92	181	619



Nous avons tracé, sur la figure 7, la courbe $I_T - I_2$ en prenant $I_2 = 36$.

Il semblerait d'après cette étude, qu'il existe deux espèces de centres dans le complexe chloranile-p-phénylène.diamine : les uns dont le nombre varie en :

$$\frac{1}{T} \propto e^{-\frac{E}{kT}}$$

les autres dont le nombre varie en $\frac{1}{T}$.

Ces résultats confirment ceux obtenus par polarisation dynamique (résultats exposés au chapitre précédent).

Nous avons réussi à mettre en évidence, sur un monocristal, l'existence de ces deux espèces de centres (13). La figure 8 montre la dérivée du signal d'absorption. Il est composé de deux raies,

- l'une ayant un facteur g isotrope
 $g = 2,0035 \pm 0,0002$ et une largeur voisine de 1,5 gauss
- l'autre a un facteur g anisotrope. C'est la raie que nous avons étudiée jusqu'à présent.

La proportion relative de ces deux espèces de centres est très variable. En général, à température ambiante la raie à g anisotrope est très intense et masque la seconde dont l'influence sur le spectre n'est sensible qu'à basse température.

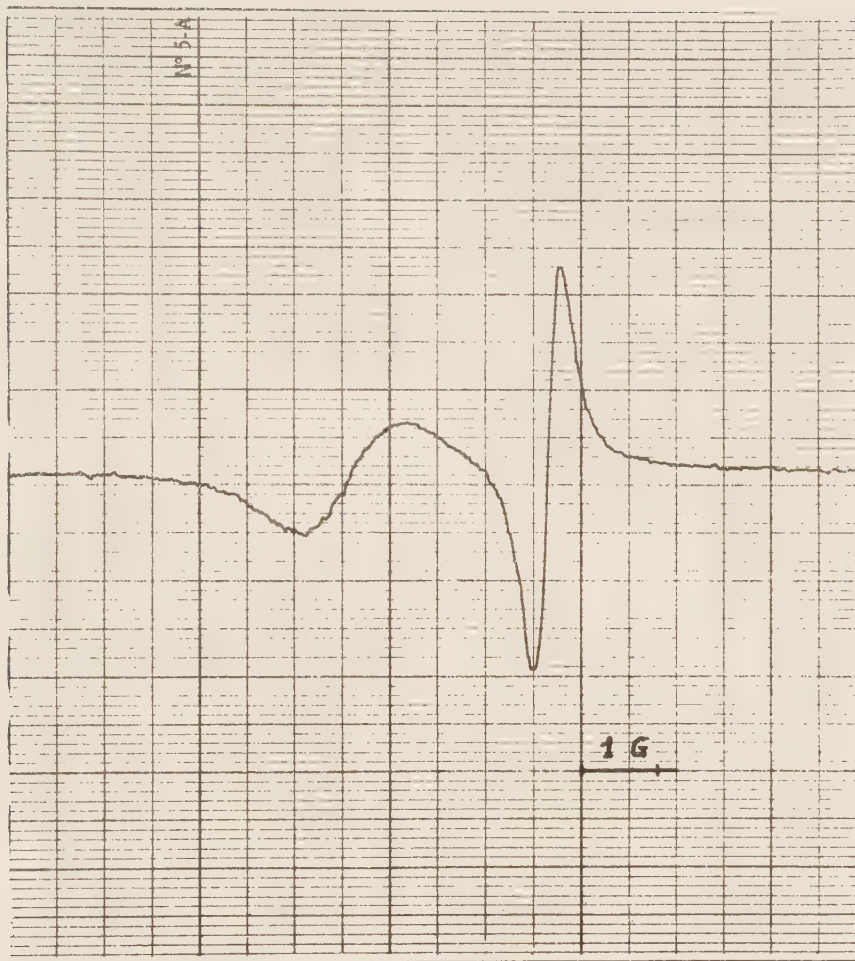


Figure 8 - Spectre d'un monocristal à 2 raies

Nous avons complété cette étude par des mesures faites à 35 gigahertz * (figure 9) sur des monocristaux, dans des conditions où, à 10 000 mégahertz, la raie isotrope n'apparaît pas. Les spectres obtenus montrent qu'il existe, outre la raie principale intense à g anisotrope sur laquelle nous reviendrons, des raies de faible intensité ~~et~~ de g isotrope. Nous pouvons les identifier à la raie large observée à 10 000 mégahertz sur certains monocristaux. A cause de la plus faible résolution du spectre en bande X, nous n'observons en fait que l'enveloppe des raies enregistrées en bande Q.

Nous pouvons ainsi reprendre avec plus de précision les mesures faites en fonction de la température sur chacune des deux raies.

1°/ Raie à g isotrope

La loi de variation du nombre de centres paramagnétiques en fonction de T suit la loi classique :

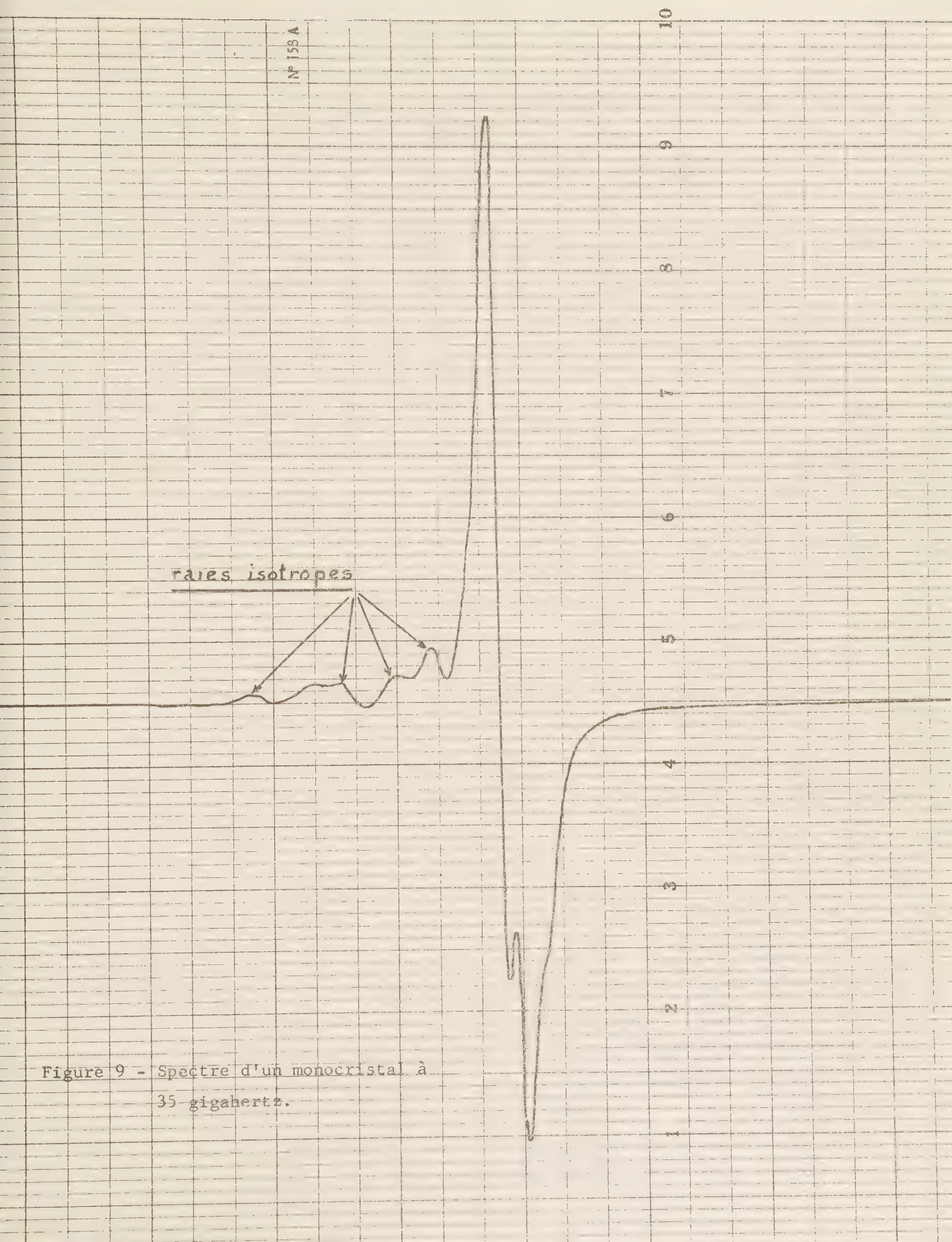
$$I'_2 = \frac{1}{T} I_2$$

La largeur de raie, pour une orientation déterminée du monocristal dans le champ continu ~~est~~ constante.

2°/ Raie à g anisotrope :

Nous avons noté dans le tableau page suivante les résultats obtenus concernant le nombre de centres en fonction de la température.

* Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de Monsieur le Professeur SERVANT que nous sommes heureux de remercier ici.



T°K	$\frac{1\ 000}{T}$	I corrigée	I T
232	4,31	42	97
242	4,13	81	197
251	3,98	117	295
260,5	3,82	143	373
270	3,70	198	535
279,5	3,58	267	747
289	3,46	327	944
297,5	3,36	430	1 280
307	3,26	462	1 420
316	3,16	474	1 500
325,5	3,07	489	1 590
335	2,98	536	1 800

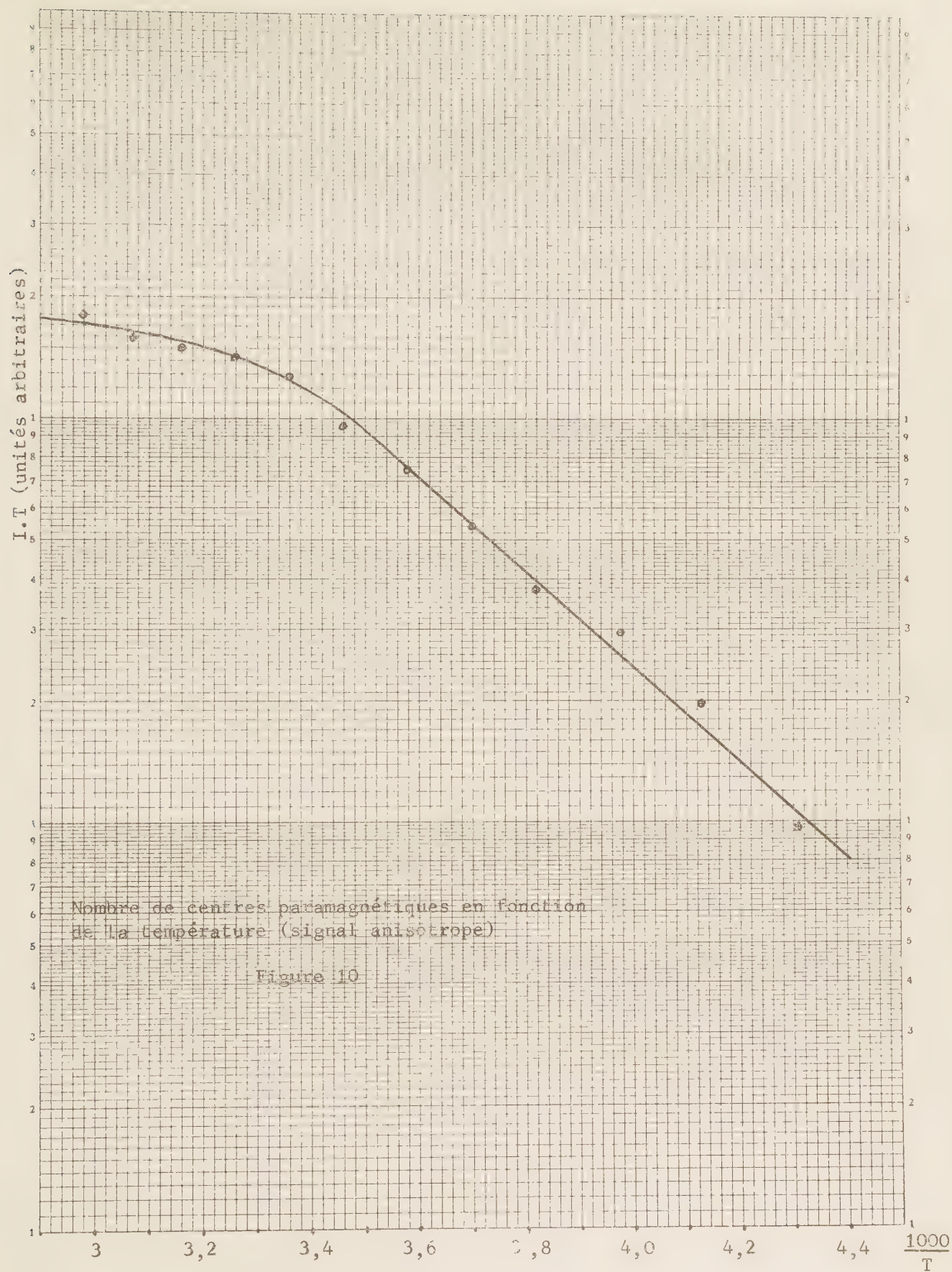
Les mesures ont été effectuées en tenant compte de la variation de largeur des raies. I et le produit I T sont exprimés en unités arbitraires.

La figure 10 représente la variation du produit I T en fonction de $\frac{1\ 000}{T}$.

Nous constatons, sur cette courbe, qu'à température élevée, le nombre de centres atteint un palier. Nous pensons qu'il s'agit là d'un phénomène de saturation du à la très mauvaise qualité de notre monocristal : il y a très peu de motifs paramagnétiques.

Par contre, nous n'observons plus, à basse température le palier que nous avons obtenu précédemment (figure 1). La loi de

.../...



variation du nombre de centres peut s'écrire :

$$I'_1 = \frac{1}{T} I_1 e^{\frac{-E}{kT}}$$

où k est la constante de Boltzmann.

Remarquons que la pente des droites représentées figures 7 et 10 est identique. Elle nous permet de calculer E .

$$0,434 \frac{E}{k} = \frac{\Delta \log I T}{\Delta \frac{1}{T}} = \frac{1,827}{1,6 \cdot 10^{-3}}$$

d'où

$$E = 3,6 \cdot 10^{-20} \text{ joules}$$

$$E = 0,22 \text{ eV}$$

L'origine de la raie à g isotrope est difficile à établir. Elle n'est pas due à des impuretés contenues dans les constituants du complexe (p.phénylènediamine et chloranile). Nous avons obtenu les mêmes résultats avec du complexe préparé après plusieurs recristallisations des constituants. Nous pensons plutôt que cette raie est due à un autre complexe où la proportion relative des deux constituants serait différente de 1.

Nous ne nous attarderons pas sur cette raie de résonance parasite. Les études que nous allons exposer porteront uniquement sur la raie à g anisotrope.

BIBLIOGRAPHIE :

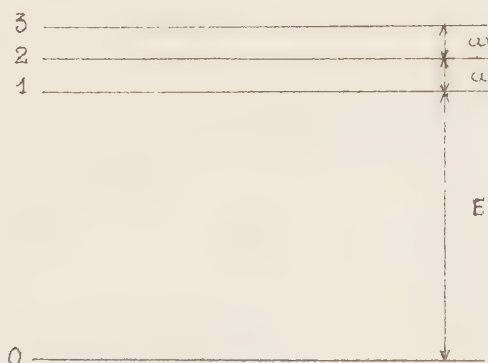
- (1) - Y. Matsunaga et C. A. Mc Dowell
Nature, 185, 1960, p 916
- (2) - A. Ottenberg, C. J. Hoffman et J. Osieki
J. Chem. Phys. 38, 1963, p 1898
- (3) - M. E. Browne, A. Ottenberg et R. L. Brandon
J. Chem. Phys. 41, 1964 p 3265
- (4) - B. Bleaney
Proc. Phys. Soc. A 63, 1950, p 407
- (5) - R. H. Sands
Phys. Rev. 99, 1955, p 1222
- (6) - J. W. Searl, R. G. Smith, S. J. Wyard
Proc. Phys. Soc. (London) A 74, 1959, p 491
- (7) - M. Bose, M. Labes
J. Amer. Chem. Soc. 83, 1961, p 4505
- (8) - P. Ackermann, J. P. Faucher et H. Robert
C. R. Acad. Sc. Paris 263, 1966, p. 272
- (9) - P. Ackermann, G. Berthet et H. Robert
Proceedings of the XIV th Colloque Ampère - 1966, P 365
North Holland Publishing Company - Amsterdam
- (10) - A. W. Overhauser
Phys. Rev. 92, 1953, p 411
- (11) - A. Abragam : Les principes du magnétisme nucléaire
Presses Universitaires de France 1961 - p. 393
- (12) - J. P. Faucher et H. Robert
C. R. Acad. Sc. Paris 267 (1968) p 522
- (13) - G. Berthet et H. Robert
Communication présentée au 87 congrès de l'association française pour l'avancement des Sciences Nancy 1968

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - Etat triplet :

D. Bijl, M. Kainer et A. C. Rose Innes (1) ont établi que dans des substances paramagnétiques la variation exponentielle du nombre de centres en fonction de la température était due à un état triplet.

Le diagramme des niveaux d'énergie peut se représenter ainsi :



E et ω sont les distances, en énergie, entre les différents niveaux.

La population du $i^{\text{ème}}$ niveau d'énergie W_i est donnée par la distribution de Boltzmann

$$n_i = \frac{N}{Z} e^{-\frac{W_i}{kT}}$$

où N est le nombre total de particules

Z la fonction de répartition

.../...

$$Z = \sum_i e^{\frac{-W_i}{kT}}$$

Dans le cas qui nous intéresse :

$$Z = \sum_i e^{\frac{-W_i}{kT}} = 1 + e^{\frac{-E}{kT}} + e^{\frac{-E+\omega}{kT}} + e^{\frac{-E+2\omega}{kT}}$$

$$= e^{-\frac{E}{kT}} \left(e^{\frac{E}{kT}} + 1 + e^{-\frac{\omega}{kT}} + e^{-\frac{2\omega}{kT}} \right)$$

En général $\omega \ll kT$, $e^{\frac{-\omega}{kT}}$ et $e^{\frac{-2\omega}{kT}}$ sont peu différents de 1 et :

$$Z \approx e^{-\frac{E}{kT}} (3 + e^{\frac{E}{kT}})$$

Le signal d'absorption A sera proportionnel à $n_1 - n_3$ avec :

$$n_1 = \frac{N}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} \quad n_3 = \frac{N}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\frac{2\omega}{kT}} \approx \frac{N}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} \left(1 - \frac{2\omega}{kT}\right)$$

nous obtenons :

$$A = KN \frac{1}{T} \frac{1}{3 + e^{\frac{E}{kT}}}$$

où K est une constante, et en négligeant 3 devant $e^{\frac{E}{kT}}$ ce qui est ici parfaitement valable :

$$A \approx \frac{KN}{T} e^{-\frac{E}{kT}}$$

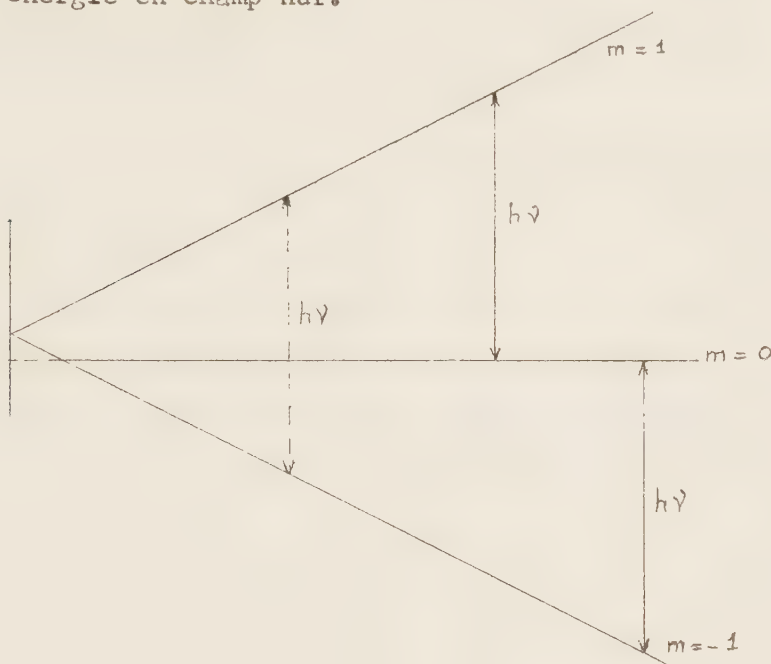
C'est bien la loi de variation du nombre de centres que nous avons observée. Dans le cas d'un doublet simple le même raisonnement nous aurait conduit à l'expression :

$$A = \frac{KN\omega}{2kT}$$

Nous pouvons donc dire qu'il existe un état triplet dans le complexe chloranile-p--phénylènediamine.

.../...

Cet état triplet provient d'un couplage très fort entre spins $\frac{1}{2}$. Le spin équivalent est alors égal à 1. Par ailleurs, les interactions dipolaires entre spins $\frac{1}{2}$ peuvent entraîner une décomposition des niveaux d'énergie en champ nul.



Nous devons donc nous attendre, s'il y a de fortes interactions dipolaires entre spins $\frac{1}{2}$, à observer la transition $\Delta m = \pm 2$ en champ moitié (la probabilité de transition n'est plus nulle) et deux raies en champ normal comme c'est le cas, par exemple, pour le complexe tétracyanoquinodiméthane-morpholinium.

L'observation expérimentale d'une raie unique en champ normal semblerait donc infirmer l'hypothèse de l'existence de fortes interactions dipolaires entre spins $\frac{1}{2}$.

L'absence de structure fine ne nous permet pas cependant de rejeter définitivement cette hypothèse. La présence de fortes interactions d'échange entre entités de spin 1 peut, en effet conduire à la disparition de la structure fine et à l'observation d'une raie unique. C'est le problème que nous allons examiner maintenant.

II - Modifications du spectre provoquées par l'échange :

Dans le formalisme de Block (4) il est possible de déter-
 .../...

miner théoriquement ce qui se passe dans le cas de l'existence simultanée dans le matériau de fortes interactions d'échange entre spins (ici égaux à 1) et d'une structure fine (ici due aux fortes interactions dipolaires entre spins $\frac{1}{2}$, ces dernières provoquant une décomposition des niveaux d'énergie en champ nul).

Les calculs ont été conduits par Gutowski (5) (6) (7) et Mc Connell (8).

Considérons un spin qui a deux positions possibles dans deux sites A et B. Son temps moyen de vie dans le site A est τ_A , et dans le site B, τ_B . Il faut introduire dans les équations de Bloch, au lieu des temps de relaxation T_1 et T_2 , les temps de relaxation modifiés t_1 et t_2 définis par :

$$\frac{1}{t_{1A}} = \frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{\tau_A}$$

$$\frac{1}{t_{2A}} = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A}$$

On définit de même t_{1B} et t_{2B} .

Les équations de Bloch ainsi modifiées conduisent aux résultats suivants :

- cas de l'échange très faible :

$$Y = K \left(\frac{1}{1 + (x + b)^2} + \frac{1}{1 + (x - b)^2} \right)$$

On observe deux raies distantes de $2b$

- cas de l'échange très fort :

$$Y = 2K \frac{1}{1 + x^2}$$

Nous n'observons plus qu'une seule raie d'intensité double.

Dans le cas particulier du complexe chloranile-p-phénylène-diamine, l'observation d'une raie unique peut donc s'expliquer de
.../...

deux façons différentes :

- 1°/ il y a dans le complexe de fortes interactions dipolaires entre les spins $\frac{1}{2}$ formant les entités de spin 1. L'observation de la structure fine provoquée par ces interactions est rendue impossible par de très fortes interactions d'échange entre spins 1.
- 2°/ les interactions dipolaires entre spins $\frac{1}{2}$ n'ont pas une intensité suffisante pour provoquer la décomposition des niveaux d'énergie en champ nul. Il n'y a donc pas de structure fine.

Les résultats expérimentaux que nous avons exposés jusqu'ici ne nous permettent pas de faire un choix.

Toutefois, ces deux hypothèses conduisent à des expressions théoriques différentes en ce qui concerne les variations de largeur de raie en fonction de la température (ou en fonction de la fréquence d'échange puisque celle-ci varie avec la température).

Dans les paragraphes qui vont suivre, nous donnerons les expressions théoriques déterminant les largeurs de raie, les relations seront confrontées avec nos résultats expérimentaux et nous en tirerons les conclusions qui s'imposent.

III - Largeurs de raie en présence d'interactions d'échange :

1°/ Expressions théoriques :

a) le spectre R. P. E. ne présente pas de structure fine :

Il s'agit là du cas le plus simple du calcul de la largeur d'une raie unique en présence d'échange. Les calculs ont été effectués par J. H. Van Vleck (2) et B. W. Anderson (9 - 10).

Si ν_p est la fréquence liée aux interactions dipolaires et ν_e la fréquence d'échange, la lar-
 .../...

geur de raie est voisine de :

$$\Delta \nu \approx \frac{\nu_p^2}{\nu_e}$$

ν_p^2 est donné par la formule classique de J. H. Van Vleck :

$$\nu_p^2 = \frac{3}{4} s(s+1) h^{-2} \beta^4 g^4 \sum_k (1 - 3 \cos^2 \varphi_{jk})^2 r_{jk}^{-6}$$

s est le spin ,

φ_{jk} l'angle du vecteur joignant les spins j et k
avec le champ magnétique,

r_{jk} la longueur de ce vecteur.

Dans le cas d'une substance magnétiquement diluée, où seule une fraction f des sites est occupée par des centres paramagnétiques, ν_p^2 doit être multiplié par f (3).

$$\nu_p^2 = \frac{3}{4} f s(s+1) h^{-2} \beta^4 g^4 \sum_k (1 - 3 \cos^2 \varphi_{jk})^2 r_{jk}^{-6}$$

La largeur de raie que nous mesurons est la largeur de raie prise entre les points d'inflexion. Elle est reliée à ν_p^2 par :

$$\nu_{p.i} = 2 \langle \nu_p^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \text{ (dans le cas d'interactions dipolaires seules).}$$

Ainsi la largeur de raie mesurée en présence d'échange sera proportionnelle à :

$$\Delta \nu \propto \frac{f \sum_k (1 - 3 \cos^2 \varphi_{jk})^2}{\nu_e}$$

Dans cette expression, nous ne tenons pas compte de la largeur "intrinsèque" $\Delta \nu_0$ de la raie spectrale. $\Delta \nu_0$ serait la largeur de raie en l'absence
.../...

d'interactions dipolaires et d'interactions d'échange ou dans le cas où ν_e est très grand. En fait, nous devons écrire :

$$\Delta \nu - \Delta \nu_0 \propto f \frac{\sum_k (1 - 3 \cos^2 \varphi_{jk})^2}{\nu_e}$$

$\Delta \nu$ et $\Delta \nu_0$ sont ici exprimés en fréquence. Il est plus usuel d'exprimer les largeurs de raie en unité de champ.

Comme $\Delta \nu$ exprimé en unité de fréquence est proportionnel à ΔH exprimé en unité de champ,

$$\Delta H - \Delta H_0 \propto f \frac{\sum_k (1 - 3 \cos^2 \varphi_{jk})^2}{\nu_e} \quad (1)$$

b) le spectre R. P. E. présente une structure fine à deux raies :

M. T. Jones et D. B. Chesnut (11) ont donné les expressions des largeurs de raie en fonction de la fréquence d'échange dans le cas d'un spectre présentant une structure fine à deux raies.

Lorsque les interactions d'échange sont faibles cas où on observe 2 raies séparées :

$$\gamma (\Delta H - \Delta H_0) = \frac{\nu_e}{\sqrt{3}} \quad \gamma^2 (d_0^2 - d^2) = 2 \nu_e^2$$

Pour des interactions d'échange fortes cas où on n'observe plus qu'une seule raie :

$$2 \sqrt{3} (\Delta H - \Delta H_0) = \frac{d_0^2}{\nu_e} \quad d = 0$$

ΔH et ΔH_0 sont les largeurs de raie entre points d'inflexion respectivement en présence et en l'absence d'échange, d et d_0 la séparation des deux raies avec et sans échange et γ le rapport gyroma-

.../...

gnétique de l'électron.

Dans le cas d'une symétrie axiale, d_0 , pour une fréquence d'échange fixe vaire comme (12) :

$$d_0 \propto 1 - 3 \cos^2 \theta$$

θ étant l'angle de l'axe de symétrie du cristal avec le champ magnétique,

Ainsi, $\Delta H - \Delta H_0$ sera proportionnel à :

$$\Delta H - \Delta H_0 \propto \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)^2}{\nu_e} \quad (2)$$

La comparaison des expression (1) et (2) nous amène aux conclusions suivantes :

- dans le premier cas (absence de structure fine)
la largeur de raie varie avec ν_e (ou avec la température T) quelle que soit l'orientation du monocristal dans le champ magnétique.
- dans le second cas (structure fine à deux raies)
 $\Delta H - \Delta H_0$ sera nul pour une valeur θ_0 de θ , celle annulant $1 - 3 \cos^2 \theta$. Pour l'orientation particulière θ_0 du monocristal dans le champ, la largeur de raie reste donc constante, quelle que soit la fréquence d'échange (ou la température).

Nous allons donc faire varier ν_e en faisant varier la température afin de pouvoir éventuellement conclure.

2°/ Variation des largeurs de raies en fonction de la température :

Résultats expérimentaux :

Nos résultats sont résumés dans le tableau suivant; θ est l'angle de l'axe c du cristal avec le champ magnétique. Les deux orientations choisies correspondent :

- l'une ($\theta = 0$) à la largeur de raie maximum
- l'autre ($\theta = 52^\circ$) à la largeur de raie minimum. ΔH est exprimé en milligauss.

T° C	ΔH pour $\theta = 0$	ΔH pour $\theta = 52^\circ$
69	205	
60	214	200
50	228	200
40	243	195
43	219	
34	238	200
24,5	281	200
16	333	195
6,5	400	209
- 3	538	228
- 12,5		238
- 22	933	286

La figure 1 représente la variation de ΔH en fonction de T . Pour tout autre orientation, les courbes sont comprises entre les deux courbes tracées.

A titre indicatif, la figure 2 donne la variation de largeur de la raie en fonction de θ , pour une température fixe.

3°/ interprétation des résultats :

Nous voyons, d'après les courbes que la largeur de raie varie, du moins à basse température, quelle que soit l'orientation du monocristal. L'hypothèse de l'absence de structure fine semble donc vérifiée.

Nous pensons toutefois, que la variation de largeur de raie observée en bande X ne nous permet pas d'écarter de façon formelle l'existence d'une structure fine en l'absence d'interactions d'échange.

En effet, le spectre R. P. E. en bande Q (longueur d'onde 8 mm) présente plusieurs raies discernables pour certaines orientations du cristal dans le champ. La figure 3 représente ce spectre pour $\theta = 40^\circ$.

Ce phénomène, souvent observé sur d'autres complexes, provient de légères différences dans l'orientation des motifs paramagnétiques par rapport au champ directeur. En bande X, la résolution n'est pas suffisante et nous observons en fait l'enveloppe de plusieurs raies.

Chacune de ces raies correspond à des orientations $\theta_1, \theta_2 \dots$ différentes. Le raisonnement que nous avons fait plus haut n'est plus valable. Pour un monocristal de complexe C. P. P. D. il n'existe pas une orientation θ_0 telle que $1 - 3 \cos^2 \theta_0 = 0$ puisque en réalité la raie est composite. Il est donc normal que $\Delta H - \Delta H_0$ varie quel que soit θ_0 .

Nous devons ajouter, en faveur de l'hypothèse de l'existence d'une structure fine masqué par l'échange que cette structure a pu

ΔH (Gauss)

1,00

0,8

0,6

10

0,4

0,2

0

$\theta = 0$

$\theta = 52^\circ$

40

30

20

10

0

10

20

30

40

50

60

70

80

Largeur de raie en fonction de la température

Figure 1

largeur de raie en fonction de θ

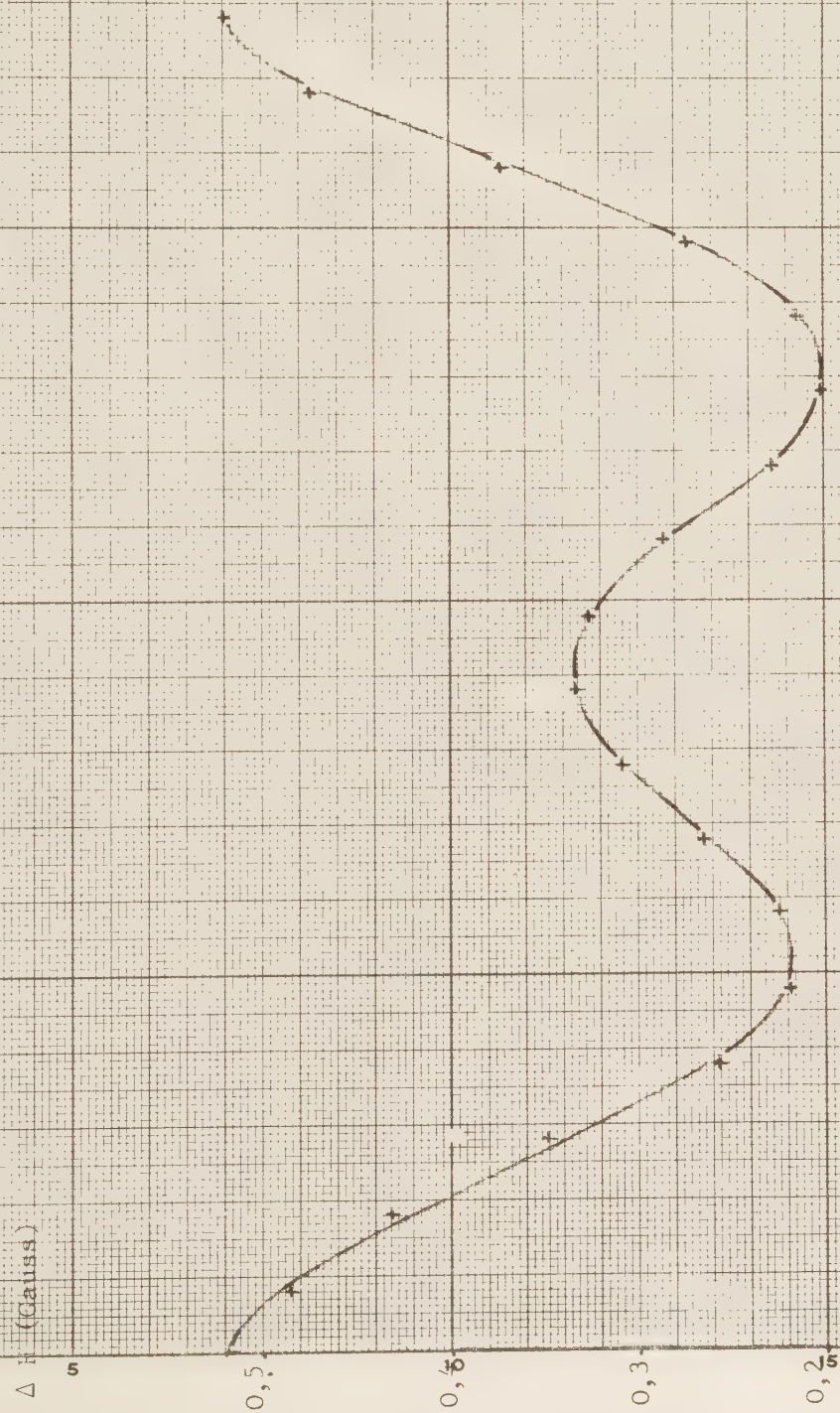


Figure 2

Figure 3.
Spectre du complexe en bande Q

2.5

N° 158 A

être observée dans des complexes de transfert de charge de composition voisine de celle du chloranile-p-phénylènediamine (12) : les sels de tétracyanoquinodiméthane (T. C. N. Q.) suivants :

sel de triphénylphosphonium : $(\varphi_3 \text{ P CH}_3)^+ (\text{T. C. N. Q.})_2^-$

" triphénylarsonium : $(\varphi_3 \text{ As CH}_3)^+ (\text{T. C. N. Q.})_2^-$

" césium : $(\text{Cs}^+)_2 (\text{T. C. N. Q.})_2^- (\text{T. C. N. Q.})$

" morpholinium : $(\text{C}_4 \text{ H}_4 \text{ O NH}_2)^+ (\text{T. C. N. Q.})^-$

Dans notre cas, il semble que nous n'ayons pas pu réduire suffisamment l'échange pour une observation directe. Lorsque nous diminuons la température, la raie parasite isotrope devient plus importante que le signal anisotrope qui finit par disparaître.

Il ne nous est pas possible actuellement de confirmer ou de rejeter l'une ou l'autre des deux hypothèses formulées plus haut. Une étude plus précise en bande Q, sur chacune des raies constituant le signal anisotrope, pourrait seule nous permettre de conclure. La construction d'un spectrographe de R. P. E. à 35 000 mégahertz est actuellement en cours au laboratoire. Nous espérons atteindre, outre une sensibilité plus grande, une résolution suffisante pour pouvoir étudier chacune de ces raies.

Nous devons signaler une publication de R. C. Hughes et Z. G. Soos parue en Février 1968 (13) et présentant une étude indépendamment de la notre sur le complexe chloranile-p-phénylènediamine. Ces auteurs, travaillent sur des monocristaux obtenus par sublimation. Leur complexe ne contient donc pas de solvant de cristallisation et les résultats peuvent être de ce fait difficilement comparables. Certains confirment ceux que nous avons publiés antérieurement (14 - 15 - 16). Les résultats expérimentaux, donnés en bande Q relatifs à la variation de la largeur de raie en fonction de la température sont comparables à ceux que nous obtenons en bande X. Les auteurs n'ont
.../...

malheureusement pas fait d'études systématiques pour diverses orientations et pour chacune des raies du signal composite, études qui seules, à notre avis permettraient de conclure.

BIBLIOGRAPHIE :

- (1) - D. Bijl, H. Kainer et A. C. Rose Innes
J. Chem. Phys. 30, 1959, p 765
- (2) - J. H. Van Vleck,
Phys. Rev. 74, 1948, p 1168
- (3) - A. Abragam
Les principes du magnétisme nucléaire
Presses Universitaires de France 1961 p 133
- (4) - F. Block
Phys. Rev. 70, 1946, p 460
- (5) - H. S. Gutowski, D. W. Mc Call, G. P. Slichter
J. Chem. Phys. 21, 1953, p. 279
- (6) - H. S. Gutowski, A. Saika
J. Chem. Phys. 21
- (7) - H. S. Gutowski, C. H. Holm
J. Chem. Phys. 25, 1956 p 1228
- (8) - H. M. Mc Connell
J. Chem. Phys. 28, 1958, p 430
- (9) - P. W. Anderson et P. R. Weiss
Rev. Mod. Phys. 25, 1953, p 269
- (10) - P. W. Anderson et P. R. Weiss
J. Phys. Soc. Japan 9, 1954, p 316
- (11) - M. T. Jones et D. B. Chesnut
J. Chem. Phys. 38, 1963, p 1310
- (12) - B. Bleaney
B. Phil. Mag. 42, 1951, p 441
- (13) - R. C. Hughes et Z. G. Soos
J. Chem. Phys. 48, 1968, p 1066
- (14) - P. Ackermann, J. P. Faucher et H. Robert
CR Acad. Sc. Paris t 263, , 1966, p 272

- (15) - P. Ackermann, G. Berthet, H. Robert
Proceedings of the XIVth Colloque Ampère - 1966 - p 365
North Holland Publishing Company - Amsterdam
- (16) - Compte rendu d'activité D. G. R. S. T. Novembre 1967
Convention de Recherche 65 Fr 215

CONCLUSION :

Nous avons essentiellement présenté les résultats expérimentaux relatifs à la résonance paramagnétique électronique des monocristaux du complexe chloranile-p-phénylènediamine, généralement en bande X.

Nous avons mis en évidence à température ambiante les très fortes anisotropies du signal R. P. E. d'un monocristal ce qui nous a immédiatement conduit à éliminer les mesures réalisées sur des poudres.

L'étude de l'anisotropie du facteur de décomposition spectroscopique nous a permis de réfuter certaines interprétations erronées des spectres de poudres.

L'analyse de l'évolution du nombre de centres paramagnétiques en fonction de la température démontre l'existence de deux types de centres paramagnétiques dans le complexe et, dans certains cas, nous avons pu séparer les deux raies correspondantes.

Un seul type de centres paramagnétiques présente des anisotropies très marquées : ils sont largement majoritaires et pratiquement seuls observables à température ambiante. La loi de variation du nombre de ces centres en fonction de la température indique qu'il s'agit de centres à l'état triplet.

Nous n'avons jamais observé de structure fine de la raie correspondante ni de transition en champ moitié qui apparaîtraient s'il existait des interactions dipolaires fortes entre les deux spins $\frac{1}{2}$ responsables de l'état triplet. Dans d'autres complexes de transfert de charge, ces phénomènes se produisent dans certaines conditions mais lorsque le couplage d'échange entre entités de spin 1 sont très importantes, leur observation devient impossible.

.../...

Nous avons essayé en étudiant systématiquement les anisotropies de largeur de raies en fonction de la température, c'est à dire, pour des fréquences d'échange plus ou moins élevées de voir s'il était possible de les interpréter soit, dans l'hypothèse d'une seule raie rétrécit par échange soit, dans l'hypothèse d'une structure fine confondue en une seule raie par échange.

Il nous a été impossible de conclure car nous nous sommes aperçus qu'en réalité la raie anisotrope correspondant à l'état triplet était, elle-même, composite, résultat explicable par une orientation légèrement différente des différents motifs paramagnétiques accepteur-donneur dans le complexe.

Nous poursuivrons cette étude en opérant en bande Q ; nous pouvons alors espérer séparer les différentes raies correspondant aux différents cycles et les étudier individuellement.

L'existence de deux types de centres paramagnétiques a été confirmée par les premiers résultats obtenus en polarisation nucléaire dynamique ; une interprétation sera possible en opérant en bande Q, sur des monocristaux.

Les résultats exposés montrent la complexité du problème abordé même si nous nous limitons à l'étude d'un seul complexe et au seul aspect des phénomènes de résonance magnétique. La taille extrêmement petite des monocristaux obtenus et leur fragilité rendent par ailleurs délicates les mesures de conductivité électrique conduites simultanément dans le but d'établir une liaison éventuelle entre les propriétés électriques et les propriétés magnétiques du complexe chloranile-p.phénylènediamine.

ANNEXE :

Calcul de la forme de raie due à une anisotropie du facteur de décomposition spectroscopique g.

--

Soit N le nombre de cristaux par unité d'angle solide Ω . Le nombre total de cristaux dans l'angle solide 4π sera donc égal à $4 \pi N$. La fraction de cristaux dont les axes sont compris entre les angles θ et $\theta + d\theta$ par rapport au champ magnétique s'exprime par :

$$\frac{N d\Omega}{4 \pi N} = \frac{2 \pi N \sin \theta d\theta}{4 \pi N} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$$

L'équation d'une raie de Lorentz peut se mettre sous la forme :

$$Y = \frac{4 \pi A K}{1 + \frac{2}{\pi} \frac{K^2}{(x - c)^2}}$$

$$\text{avec } c = \frac{1}{g}$$

$$x = \frac{\beta B}{h \nu}$$

De façon rigoureuse, dans le cas où g présente une symétrie axiale, on peut écrire :

$$g^2 = g_{//}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$$

Pour permettre l'intégration, on prendra la formule approchée suivante :

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{g_{//}} \cos^2 \theta + \frac{1}{g_{\perp}} \sin^2 \theta$$

$$\text{soit } c = (c_{//} - c_{\perp}) \cos^2 \theta + c_{\perp}$$

ce qui revient à négliger les termes du second ordre avec :

$$c_{//} = \frac{1}{g_{//}} \quad c_{\perp} = \frac{1}{g_{\perp}}$$

.../...

La forme de la raie résultante sera :

$$I = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{2 \pi A K \sin \theta d\theta}{1 + \pi^2 K^2 (x - c)^2} = \int_{c_{//}}^{c_{\perp}} \frac{2 \pi A K \sin \theta \frac{dc}{d\theta}}{1 + \pi^2 K^2 (x - c)^2}$$

$$\frac{dc}{d\theta} = \frac{d[(c_{//} - c_{\perp}) \cos^2 \theta + c_{\perp}]}{d\theta} = -2(c_{//} - c_{\perp}) \cos \theta \sin \theta$$

d'où :

$$I = - \int_{c_{//}}^{c_{\perp}} 2 \pi A K \frac{\sin \theta dc}{[1 + \pi^2 K^2 (x - c)^2] 2(c_{//} - c_{\perp}) \cos \theta \sin \theta}$$

$$= - \pi A K \int_{c_{//}}^{c_{\perp}} \frac{dc}{[1 + \pi^2 K^2 (x - c)^2] (c_{//} - c_{\perp}) \cos \theta}$$

$$\text{Or } \cos \theta = \left(\frac{c - c_{\perp}}{c_{//} - c_{\perp}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{d'où : } I = - \pi A K \int_{c_{//}}^{c_{\perp}} \frac{dc}{[1 + \pi^2 K^2 (x - c)^2] [(c_{//} - c_{\perp})^2 \frac{c - c_{\perp}}{c_{//} - c_{\perp}}]^{\frac{1}{2}}}$$

$$= \frac{- \pi A K}{(c_{//} - c_{\perp})^{\frac{1}{2}}} \int_{c_{//}}^{c_{\perp}} \frac{dc}{[1 + \pi^2 K^2 (x - c)^2] (c - c_{\perp})^{\frac{1}{2}}}$$

Pour simplifier les expressions mathématiques, nous allons

poser :

$$p = |c_{//} - c_{\perp}|^{\frac{1}{2}}$$

$$z = (c - c_{\perp})^{\frac{1}{2}}$$

.../...

$$y = x - c_{\perp}$$

$$d = \frac{1}{\pi K}$$

$$s = (y^2 + d^2)^{\frac{1}{2}}$$

En remplaçant successivement c , $\frac{c}{p}$, c , x , $\frac{1}{\pi K}$, par leur valeur en fonction de p , z , y , d , s , nous obtenons :

$$I = - \frac{\pi A K}{p} \int_p^0 \frac{2 z dz}{[1 + \pi^2 K^2 (x - c)^2] z} = - \frac{\pi A K}{p} \int_p^0 \frac{2 dz}{1 + \pi^2 K^2 (x - c)^2}$$

$$= \frac{\pi A K}{p} \int_0^p \frac{2 dz}{1 + \pi^2 K^2 (y - z^2)^2}$$

$$= \frac{A d}{p} \int_0^p \frac{2 dz}{d^2 + y^2 - 2 y z^2 + z^4} =$$

$$I = \frac{2 A d}{p} \int_0^p \frac{dz}{z^4 - 2 y z^2 + s^2}$$

Pour intégrer cette expression, nous pouvons la décomposer en éléments simples. Nous arrivons ainsi au résultat suivant :

$$I = \frac{Ad}{sp} \left[\int_0^p \frac{1}{4a} \operatorname{Log} \frac{z^2 + 2az + s}{z^2 - 2az + s} + \operatorname{tg}^{-1} \frac{z - a}{\sqrt{s - a^2}} - \frac{1}{2\sqrt{s - a^2}} \right. \\ \left. + \operatorname{tg}^{-1} \frac{z + a}{\sqrt{s - a^2}} - \frac{1}{2\sqrt{s - a^2}} \right]$$

$$\text{où } a = \left(\frac{1}{2} s + \frac{1}{2} y \right)^{\frac{1}{2}}$$

En posant $b = \left(\frac{1}{2} s - \frac{1}{2} y \right)^{\frac{1}{2}}$, I s'écrit :
car $b = (s - a^2)^{\frac{1}{2}}$

$$I = \frac{Ad}{sp} \left[\int_0^p \frac{1}{4a} \operatorname{Log} \frac{z^2 + 2az + s}{z^2 - 2az + s} + \frac{1}{2b} \left(\operatorname{tg}^{-1} \frac{z - a}{b} + \operatorname{tg}^{-1} \frac{z + a}{b} \right) \right]$$

.../...

$$I = \frac{Ad}{sp} \left[\int_0^p \frac{1}{4a} \operatorname{Log} \frac{z^2 + 2az + s}{z^2 + 2az + s} + \frac{1}{2b} \operatorname{tg}^{-1} \frac{2zb}{s-z} \right]$$

$$= \frac{A}{sp} \left(\frac{b}{2} \operatorname{Log} \frac{p^2 + 2ap + s}{p^2 - 2ap + s} + a \operatorname{tg}^{-1} \frac{2pb}{s-p} \right)$$

car :

$$\frac{d}{4a} = \frac{b}{2} \quad \text{et} \quad \frac{d}{2b} = a$$

Comme :

$$\operatorname{tg}^{-1} \frac{2pb}{s-p} = \frac{\pi}{2} + \operatorname{tg}^{-1} \frac{p^2 - s}{2pb}$$

il vient :

$$I = \frac{A}{sp} \left[\frac{b}{2} \operatorname{Log} \frac{p^2 + 2ap + s}{p^2 - 2ap + s} + a \left(\frac{\pi}{2} + \operatorname{tg}^{-1} \frac{p^2 - s}{2pb} \right) \right]$$

Par dérivation de cette expression par rapport à x nous obtenons finalement l'équation de la forme de la courbe enregistrée expérimentalement :

$$\frac{\delta I}{\delta x} = - \frac{A}{2ps^2} \left\{ \frac{1}{s} \left[\frac{\beta b}{2} \operatorname{Log} \frac{p^2 + 2ap + s}{p^2 - 2ap + s} + a \alpha \left(\frac{\pi}{2} + \operatorname{tg}^{-1} \frac{p^2 - s}{2bp} \right) \right] \right.$$

$$\left. - \frac{2pd(p^2 - 2y)}{p^4 - 2yp^2 + s^2} \right\}$$

où $\alpha = 2y - s$

$\beta = 2y + s$

Deuxième thèse

"Magnétisme dans les composés organiques"

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)
Clermont-Fd, le 18 Novembre 1968



Le Doyen

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "J. Saurel".

J. SAUREL

